CHEMIE IN EINZELDARSTELLUNG

Herangegeben von

Professor Dr. JULIUS SCHMIDT

IV. Band:

HANDBUCH DER ORGANISCHEN ARSENVERBINDUNG

Von

Dr. A. Bertheim Mildel des Georg Spayer-Hannes, Prosident e. M



HANDBUCH DER ORGANISCHEN ARSENVERBINDUNGEN.

Von

DR. A. BERTHEIM

Migliod des Georg Spayer-Hannes, President a. M.



547.00 NI**3**

Alle Reckie, insbesondere des der Ueberseitung, verbahelten.

Copyright 1918 by Fordinand Bake, Publisher, Statigart.

Vorwort

Die Zeit, wo die organischen Arsenverbindungen in einem Wiese großen "Beiletein" ein bescheidenes Dasein fristeten, ist von Von Ehrlich zu neuem Leben erweckt, hat dieses Gebiet einen aufdentlichen Außehwung genommen. Zehlreiche neue Körper sind thetisiert, in ihrem biologischen Verbalten erfurscht, und schließligemeinsamer Arbeit der Biologen und Chemiker Arsenverbindungen gefunden worden, die heute als wertvolle Heilstoffe ellgemeines Inte beanspruchen und im großen dargestellt werden. Diese glämende wicklung rechtfertigt eine monographische Behandlung, um so mehr die Ergehnisse der neueren Forschung zum großen Teil in weniger I sugänglichen Schriften, medizinischen Abhandlungen, Patenten und Pasanmaldungen, niedergalegt sind.

Bei der Bearbeitung des Stoffes war sunfahet Beschrinkung boten. Hine Damtallung der Wechselwirkungen swischen Biologie Chemie, ein näheres Hingehen auf die einschlägige, mächtig angewach biologische, chemotherspeutische und medizinische Idterstur mußte mir in Rücksicht auf den verfügberen Raum und aus anderen Grün versagen. He eind daher nur bei der Beschreibung der wichtigsten bindungen kurse Angaben über ihre biologischen Higenechaften usw. macht. Dagegen habe ich mich bestrebt, eine erschöpfende Darstell des ahemischen Meteriale zu geben, unter Herenzischung der gesam also auch der überen, ahemischen Idterstur und unter Aufführung sinselnen Verbindungen auf Grund eines natürlichen Einteilungsprint Hierin unterschuldet sich mein Buch von bereits vorliegenden Arbeitst.

die nur ausgewählte Kapital oder einfache Zusammenstellungen bringen. Ich hoffe, daß die von mir getroffene Minrichtung sowohl den Chemikerns als auch allen deman, die auf dem jungen und aussichtsvollen Gebiotes der Chemothempie arbeiten, willkomman und von Nutsen sein wird. Einer Bohwierigkeit liegt natürlich durin, daß die Materie noch in lebhaftent Flusse begriffen ist. Doch bietet sieh viellsicht Gelegenheit, wenn dies Wogen sieh einmal mahr geglättet haben, die vorliegende Darstellungs durch einen Ergünzungsband oder in anderer Weise zu vervollständigen.

Frankfurt a. M., im Juni 1918.

Alfred Bertheim.

Inhalt.

Binleitung.

Breter Teil.

Arsinverbindungen der Fettreike.

Sommenstallung der wichtigeten Synthesen aliphatischer Aminverbindungs

6. Primire Alkylamiediculfide 7. Primire Aminverbiedungen mit verdoppeliten hav. vervielfschiste A atom

IL Die sekundaren Arsinverbindungen

Control of the contro

5. Sekundike Aminetures und die entsprechenden Andusulfide 6. Sekundike Archverbindungen mit verdoppelten Assenstom, Teiras

S. Tertifice Amindifulogenide
S. Tertifice Aminocyde and sulfide

Anhang: Die sog. Hemalkyldiersonlumverbindungen

IV. Die queriëren Areinverbindungen, Arsoniumverbindun

Binfischere Amoniumverbindungen

- ·

VIII Inhali,

Zweiter Teil.

									_		Helle
Allermeines.	Zosemmenetellus	g von	Byath		LTOM	بوائع	фæ	Δг	da:		
bindeparen											40
• •											48
L Die primaren	A. 1	THEFT	• •	• •	• •		• •	•	' '	•	
], Principa Al		• • •	' '	• •	• •	•	•	•	• •	•	
e) no re	larramentoffent		 		• •	•	•	•	•	•	AR.
b) ## and	dinlerten Kohles	1 A 1/1 P- OL		ь.	• •	• •	•	•	•	•	47
F Primits H	aloguaraine		• •	• •	• •	٠.	•	•	• •	•	47
	Homologe Arythe										
p) With temp	stitulorium Kohles				•.•			•	• •	, , J	
Tabelle 51	Homologe und st	استفاعدا	arte Di	m Apr	وعنس	477 1	-DAL	-50		100	OT
L Primbre A	abayle	• • •	• •	• •	• •	•	• •	٠	• •	•	148
a) MH Kal		• •		• •	• •	•	•	•			18
Tabello 6:	Homologe Arylar		ie			•	• •	•		•	95
	tibleten Kelle										
	Alkylierte Ambe										
	minumentilde .										
a) litt Kol	lary wasteful		•		• •	•	• •	•			60
b) Mit sab	etimleriem Kohle	فجاب	rtollru	.		•					61
Taballe 8:	Dishylambo-sry)-embe	olfide		• •	•					62
\$. Primăre A	rakistraahlarida t	mq -an	yoblori	ds (4	فيسور	le)		•			66
Tabella 9:	Homology Aminb	cks- z	m 400	rhaloj	genddo						63
C. Die pelsek	en Ardeileren ,					•			•		64
نظورها والأغ	• • • • • •		• •						4		64
e) Primire	Ambalana mil	Kohlez	TANK		≠ .						65
Tabelle 10	ı Homologe Arylı	والمطحب	.			•	٠,				66
b) Primire	Anistana ati	an betit	حدادات	ı Kol	Jes we		أماد	had			60
a) Helo	genieris Arylanda	وبيوان									89
(f) Aftica	- and Miss-bales	طبه-سر	وعاماته	ia Ar	yberd		res				70
7) Miles	so-, Ano- and An	myben		neller	***						73
a) Arab	so-eryl-andrelleres									٠.	74
Orti	o-Amino-mylanda	صبح									75
Make 1	3-Amino azylamina	Loren .									78
Par	G-Arelino-sury learning	ine,									81
	p-Amino-phonylen	بسابط	nad .	deces	- Bab	L –	- He	Jeg	ىئى	rto	
	p-Amino-acylemia	duren.	— X	إجاعا	le p√	hinda	io-pl		den	٠,	•
	okurun, — Homol	0678 D-/	Apple 1	عمادي	والمداد	mai.	_	_			
a) Acyli	erio Amino arylar	والبطو									98
Orta	io-Balks. — <i>Para</i>	Relba					_			_	04
() Here		der 4.	-معلهه	arv) e		or or	1.				101
1) A174	TOTAL STREET, THE										100
ð) Andre		a der 1	طهه-	o-pha	ny han	عدا				:	108
i) Amil	scheinffe aus n.An		-لدسا					•	•	•	144

lah	JŁ,
•	_

	Bel in
Ortho-Ratha - Parci-Ratha - Hosselage dar 4-Oxyphany	
etrinsiere.	
p) Carboxylierte Aryl-aminelaren	. 118
v) Archaelteren des ortiko-Arainophenola	
() Archestures des oribo und poru-Phonylendiamine	
o) Ambalaren mit komplisierteren Bingaysten	
2) Marculata Arrivatura	
7. Primire Aryl-anindicalide, -aninesquimilide and -sulfactionary	. 189
8. Primire Andrewshindungen mit verdoppelism Amenaton, Amenave	
bindungen. — Allgunsiaes	
a) Aramovarhindunga mit Kohlanvassarhifization	. 187
Tabelle 19: Homologo Amenobemple	. 189
b) Amenoverbindungen mit substituterien Kohlen vassentoffrenten. Al	
a) Halogenistia Arstnovarbindungen	. 145
(i) Historie Assenoverbindungen	. 148
7) Amino-artinobastola	
, i) Anylleria Amino-tunenobtenole	
e) Azemo-azyl-glycine . , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	. 140
(i) Alkyliaria Amina-aramobannola	. 148
Tabelle 18: Homologe Verbindungen	
a) Oxy-azezobamola	. 149 .
A) Mail and the second and the	
3) Carboxyllario Artenobennela	150
i) Ammoverbindungen des ortiko- und para-Austrophenols. — 8,8	۴.
Okromyneres Arrentoments Arnenoverkindungen des ortiko- und petre-Ausinophenols. — \$,8 Disantno-4,4'-dioxy-azumobensol. — Salvazum. — Derivain. —	۴.
 i) Amenoverbindungen des ortho- und para-Ausinophenols. — \$,8 Diamino-4,4'-dioxy-amenobessol. — Sulvarana. — Derivain. — 	r. -
 i) Amenoverbindungen des ortho- und peru-Aminophenols. — \$,0 Dieselvo-4,4'-dicay-examobersol. — Selverson. — Decivais. — Mecanlyszens. — Methyllerte Diamino-dicay-examobersols. — 	/L
 i) Ammoverbindungen des ortho- und para-Aminophenola. — \$,8 Diestino-4,4'-dioxy-azumobensol. — Salvazum. — Derivain. — Meanlyazum. — Methylierte Diamino-dioxy-azumobensola. — Homologe und Intunere 	y. 189
 i) Ammoverbindungen des ortho- und parc-Aminophenob. — \$.8 Dientho-4,4'-dioxy-armnobensol. — Salvaran. — Derivain. — Meanlyszens. — Methylierte Diamino-dioxy-armnobensole. — Homologe und Intunere a) Aranoverbindungen des ortho-Phenylandiamine 	. 188 . 189
 Amenoverbindungen des ortho- und parc-Aminophenob. — \$.8 Diamino-4,4'-dioxy-amenobessol. — Sulvaran. — Derivain. — Mecanivaran. — Methylierte Diamino-dioxy-amenobessole. — Homologe und Intunere Amenoverbindungen des ortho-Phenylendiamine Umymmetrische Amenoverbindungen 	, 188 . 189 . 189
i) Amenoverbindungen des ortho- und perc-Aminophenols. — \$.8 Diamino-4,4'-dioxy-aresmobsenol. — Sulvarens. — Derivain. — Mecaniversus. — Methylierte Diamino-dioxy-aresmobsenole. — Homologe und Isomere a) Aresmoverbindungen des ortho-Phenylandiamine b) Unsymmetrische Aresmoverbindungen Die sekundären Areinverbindungen	. 188 . 169 . 169
i) Amenoverbindungen des ortho- und perc-Aminophenols. — \$.8 Diamino-4,4'-dioxy-aresnobessol. — Salvarens. — Derivain. — Meconlyszens. — Methylierte Diamino-dioxy-aresnobessols. — Homologe und Isomere a) Aresnoverbindungen des ortho-Phenylandiamine b) Unsymmetrische Aresnoverbindungen Die sekundären Areinverbindungen 1. Sekundäre Areine	. 158 . 169 . 169 . 164 . 164
i) Amenoverbindungen des ortho- und perc-Aminophenols. — \$.8 Diamino-4,4'-dioxy-aresnobensol. — Salvarens. — Derivain. — Meconlyszens. — Methylierte Diamino-dioxy-aresnobensols. — Homologe und Interes. a) Aresnoverbindungen des ortho-Phenylandiamine. b) Unsymmetrische Aresnoverbindungen. Die sekundären Areinverbindungen. 1. Sekundäre Areine. 9. Sekundäre Halogenaren.	. 168 . 169 . 169 . 164 . 164
i) Amenoverbindungen des ortho- und perc-Aminophenols. — \$.8 Disarino-4,4'-dioxy-aramobensol. — Salvaran. — Derivain. — Mecanivaran. — Methylierte Disarino-dioxy-aramobensols. — Homologe und Isomere a) Aramoverbindungen des ortho-Phenylandismine b) Unsymmetrische Aramoverbindungen 1. Sekundäre Aramoverbindungen 2. Sekundäre Aninoxyde und -kydroxyde 3. Sekundäre Aninoxyde und -kydroxyde	. 153 . 169 . 169 . 168 . 164 . 164 . 164
i) Ammoverhindungen des ortho- und para-Aminophenola. — \$.8 Disantno-4,4'-dioxy-aramobennol. — Salvarana. — Derivain. — Mecanivarana. — Methylierte Disantno-dioxy-aramobennola. — Homologe und Isomere a) Aramoverhindungen des ortho-Phenylandismine b) Unsymmetrische Aramoverhindungen 1. Sekundäre Aramo 8. Sekundäre Animoverhind 8. Sekundäre Animoverhind 8. Sekundäre Animoverhind 4. Sekundäre Animoverhide	. 158 . 169 . 169 . 164 . 164 . 164 . 167
i) Ammoverhindungen des ortho- und para-Aminophenola. — \$.8 Disantno-4,4'-dioxy-aramobennol. — Salvarana. — Derivain. — Mecanivarana. — Methylierte Disantno-dioxy-aramobennola. — Homologe und Isomere a) Aramoverhindungen des ortho-Phenylandismine b) Unsymmetrische Aramoverhindungen 1. Sekundäre Aramo 8. Sekundäre Animoverhind 8. Sekundäre Animoverhinde 8. Sekundäre Animoverhide 4. Sekundäre Animoverhide 5. Sekundäre Animirchalogenide	. 188 . 169 . 168 . 164 . 164 . 164 . 167 . 168
i) Ammoverhindungen des ortho- und para-Aminophenola. — \$.8 Disantno-4,4'-dioxy-arumobennol. — Salvarana. — Derivain. — Messalvarana. — Methyllerte Disantno-dioxy-arumobennola. — Homologe und Isomere a) Aramoverhindungen des ortho-Phenylandismine \) Unsymmetrische Arumoverhindungen Die sekundäre Arumo Bekundäre Andmoxyle und -hydroxyde 4. Sekundäre Aminomosuläde 5. Sekundäre Aminichalogenide 6. Sekundäre Aminichalogenide 6. Sekundäre Aminichalogenide 6. Sekundäre Aminichalogenide	. 188 . 169 . 169 . 164 . 164 . 164 . 167 . 169 . 170
i) Ammoverhindungen des ortho- und parc-Aminophenola. — \$.8 Diamino-4,4'-diony-aramobannol. — Salvarana. — Derivain. — Meccalvarana. — Methylierte Diamino-diony-aramobannola. — Homologe und Inumere a) Aramoverhindungen des ortho-Phenylandiamine λ) Unsymmetrische Aramoverhindungen Die sekundären Arainverbindungen 1. Sekundäre Aminophe und -kydroxyde 4. Sekundäre Aminomorphise 5. Sekundäre Aminomorphise 6. Sekundäre Aminophenian a) Mit Kohlenwessenioffrenian	. 158 . 169 . 169 . 164 . 164 . 164 . 167 . 168 . 170 . 171
i) Amenovartindungen des ortho- und parc-Aminophenola. — \$.8 Diamino-4,4'-diony-aramobannol. — Salvarana. — Derivaia. — Macealvarana. — Methylleria Diamino-diony-aramobannola. — Homologe und Indusere a) Amenovartindungen des ortho-Phenylandiamins λ) Unsymmetrische Amenovartindungen Die sekundären Arain verbindungen 1. Sekundäre Amine 9. Sekundäre Aminomoruhide. 8. Sekundäre Aminomoruhide. 4. Sekundäre Aminomoruhide. 5. Sekundäre Aminomoruhide. 6. Sekundäre Aminomoruhide.	. 158 . 169 . 169 . 164 . 164 . 164 . 167 . 169 . 170 . 171 . 171
i) Ammovertindungen des ortho- und parc-Aminophenols. — \$.8 Diamino-4,4'-diony-aramobannol. — Salvarana, — Derivaia, — Meccalvarana, — Methyllerte Diamino-diony-aramobannols. — Homologe und Isomere a) Aramovertindungen des ortho-Phenylandiamine b) Unsymmetrische Aramovertindungen 1. Sekundäre Aramoverbindungen 1. Sekundäre Andansysie und hydroxyde 4. Sekundäre Andansysie und hydroxyde 4. Sekundäre Andansominische 5. Sekundäre Andansominische 6. Sekundäre Andansominische 6. Sekundäre Andansominische 6. Sekundäre Andansominische 6. Mit Kohlenwessenioffresien a) Mit Kohlenwessenioffresien a) Mit Kohlenwessenioffresien a) Mit Rikograppen	. 158 . 169 . 169 . 164 . 164 . 164 . 167 . 168 . 170 . 171 . 175
i) Ammovertindungen des ortho- und parc-Aminophenols. — \$.8 Diamino-4,4'-diony-aramobannol. — Salvarana, — Derivaia, — Meccalvarana, — Methyllerte Diamino-diony-aramobannola. — Homologe und Isomare a) Aramoverbindungen des ortho-Phenylandiamine b) Unsymmetrische Aramoverbindungen Die sekundäre Arain verbindungen 1. Sekundäre Andansysie und -kydroxyde 4. Sekundäre Andansysie und -kydroxyde 4. Sekundäre Andansysie und -kydroxyde 6. Sekundäre Andansysie und -kydroxyde 6. Sekundäre Andansysie und -kydroxyde 6. Sekundäre Andansysien a) Mit Kohlenwassentoffrasian b) Mit sekutdiniarien Kohlenwassentoffrasian a) Mit Ritrograppen (b) Mit Andanograppen	. 158 . 169 . 169 . 164 . 164 . 164 . 167 . 168 . 170 . 171 . 175 . 176
i) Ammovertindungen des ortho- und parc-Aminophenols. — \$.8 Diamino-4,4'-diony-aramobannol. — Salvarana, — Derivaia, — Meccalvarana, — Methyllerte Diamino-diony-aramobannola. — Homologe und Isomare a) Aramoverbindungen des ortho-Phenylandiamine b) Unsymmetrische Aramoverbindungen Die sekundäre Arain verbindungen 1. Sekundäre Andansysie und -kydroxyde 4. Sekundäre Andansysie und -kydroxyde 4. Sekundäre Andansysie und -kydroxyde 6. Sekundäre Andansysie und -kydroxyde 6. Sekundäre Andansysie und -kydroxyde 6. Sekundäre Andansysien a) Mit Kohlenwassentoffrasian b) Mit sekutdiniarien Kohlenwassentoffrasian a) Mit Ritrograppen (b) Mit Andanograppen	. 158 . 169 . 169 . 164 . 164 . 164 . 167 . 168 . 170 . 171 . 175 . 176
i) Ammovertindungen des ortho- und parc-Aminophenols. — \$.8 Diamino-4,4'-diony-aramobanol. — Salvarana. — Derivaia. — Macealvarana. — Methylleria Diamino-diony-aramobanuola. — Homologe und Isomare a) Aramovertindungen des ortho-Phenylandiamins λ) Unsymmetrische Aramovertindungen Die sekundären Arain verbindungen 1. Sekundäre Amine 9. Sekundäre Aminomorphide 4. Sekundäre Aminomorphide 5. Sekundäre Aminomorphide 6. Sekundäre Aministhalogenide 6. Mit Kohlenwassenioffresian a) Mit Kohlenwassenioffresian b) Mit Aminograppen 7) Mit Hydroxylgrappen 9) Mit Oarbexylgrappen	. 158 . 169 . 169 . 164 . 164 . 164 . 167 . 169 . 170 . 171 . 175 . 176 . 176 . 179 . 180
i) Ammovertindungen des ortho- und parc-Aminophenols. — \$.8 Diamino-4,4'-diony-ammobernol. — Salvarana. — Derivaia. — Mecalvarana. — Methylleris Diamino-diony-ammobernols. — Homologe und Isomere a) Ammoverbindungen des ortho-Phenylandiamins λ) Unsymmetrische Amenoverbindungen Die sekundären Arein verbindungen 1. Sekundäre Amine 9. Sekundäre Aminomorphide 4. Sekundäre Aminomorphide 5. Sekundäre Aminomorphide 6. Sekundäre Aministhalogenide 7) Mit Kohlenwessenioffresism a) Mit Kohlenwessenioffresism b) Mit aminograppen 6) Mit Aminograppen 7) Mit Hydroxylgrappen 9) Mit hompfinierieren Bingayeten e) Mit kompfinierieren Bingayeten	. 188 . 169 . 169 . 164 . 164 . 164 . 167 . 169 . 170 . 171 . 175 . 176 . 176 . 179 . 180
i) Ammovertindungen des ortho- und parc-Aminophenols. — \$.8 Diamino-4,4'-diony-aramobanol. — Salvarana. — Derivaia. — Macealvarana. — Methylleria Diamino-diony-aramobanuola. — Homologe und Isomare a) Aramovertindungen des ortho-Phenylandiamins λ) Unsymmetrische Aramovertindungen Die sekundären Arain verbindungen 1. Sekundäre Amine 9. Sekundäre Aminomorphide 4. Sekundäre Aminomorphide 5. Sekundäre Aminomorphide 6. Sekundäre Aministhalogenide 6. Mit Kohlenwassenioffresian a) Mit Kohlenwassenioffresian b) Mit Aminograppen 7) Mit Hydroxylgrappen 9) Mit Oarbexylgrappen	. 168 . 169 . 169 . 164 . 164 . 164 . 167 . 169 . 170 . 171 . 175 . 176 . 170 . 170 . 170

<u>Inheli.</u>

Tabelle 14: Petiteromaticale, tertilire Arche			
5) Mi nur eromeilschen Badikalen			
Tabelle 15: Homologe, tariffice Arsine			
b) Mit mibutitederien Kohlenwessentoffresten			
a) Mit Ritro and Assisograppes	, ,	•	19
β) Mit Alkylexygruppen	• •	. •	19
7) Mit Cachenylgruppen			
2. Tertifire Amindibalogueide, -perhalogueide und -oxylalogueide			
a) Mis Kohlenvassentoffrenten	• •	•	
a) Mis fetten und szemetibehen Radikules			19
Tabelle 16: Turitire fetiaronatione Amindihalogunide un			
halogurida, ,			19
(3) Mit aromatischen Radikalen			19
Tabelle 17: Homologe, tartifire aromatische Archadhalogenid	4. -T	# -	
halogerida und -oxybalogerida			19
b) Kit ashailtelecton Kahlaswassatoffraden			90
e) Mit Mitrogruppen	•	•	90
(i) Mit Ourberylgruppen		•	10
3. Terifire Aminhydroxyde und -oxyde	• •	•	90
a) Mi Kohlen-Vasseniofiresian		•	20
Tabelle 18: Honologe, tartifire Arciahydroxyde und -oxyde .	• •	•	
b) Mit substituterien Kohlenvantenjuffranten	٠.	•	_
of Mit Missesser	• •	. .	90
a) Mit Mitrogruppen	• •	٠	20
6) Mit Aninograppen	• •	•	90
y) Mis Bulfograppen	• •	•	10
i) Mis Ourbacylgrappen	•	٠	90
Monocarbonalaren. Dieurbonalaren, Trieurbonalaren,	Poin	ŀ	
and Pelyearbanalarea			
e) Tertifice Aminoxyde mit komplinierteren Ringsystem .		•	91
4. Turtillen Arabsoliida	. ,		21
4) ## Cohievangerioffreder		٠.	911
b) Mit arteiteten Kahlerweisenfahreiter ,			914
V. Die Quartires Areisverbindsseen, Areoningwerbinds	201		814
a) Alb Achler Vancario Creates	_	_	914
b) Mit an beiltularien. Kohlenvensensinffresten	•	•	916
a) Halogenistie Amusiumverbindungen	• •	•	
6) Amendumverhindungen mit Hitrogruppen	• •	•	214
7) Attention and Andrews	• •	•	919
7) Amonium verbindragen mit Aminograppen .	• •	•	
8) Amoniumverbindungen adt Oxygruppen . Tabelle, 19: Hernelsen Amonium in der	•	٠	219
Tabelle 19: Hemologa Aramiamvarbindungen			200
a) Araoniussyschindungen initi Carboxylgrappen, Araonbeisine		•	224
Arensiumverhindungen mit Ketegruppen, Amerikatobetaine nehregister			920
			-

Abkürzungen im Texta.

baw. = besiekungsweise. or = etter D. = Diches. $D^{aa} = Diakta bai 98$ Hig. = Halogen. n. - normal. B. - Belie. Bd. = Siedepenki. 8d., = Siedepunki unter 755 mm Drack. Am. = Sehmehovaki. s. d. = miebe diese (a, a). spes. Gew. — specification Gewicki. teri. - terilir. u. ff. — wad falguade. Verb. = Verbinding.val. — verzieleke. Am. = American chamical Journal. Ar. - Archiv der Pharmasia, A. - Liebige Axinales der Chamie (und Pharmarie). A. Spl. - Amales-Supplementhend. B. = Berickin der dentenken ehenrischen Gesellechselt. C. — Charalethes ZenicsIbleit. Cl. r. - Comptes rendus des ejamens de l'aquidémie des selences. Chem. Zig. - Chemilton-Kelleng. Dies. = Disperiación. D.R.P. = Decisches Reichs-Paismi, Rogi, P. - Ragiones Patent. J. - Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. J. pr. - Journal für praktische Cheute. $P_cAnm. = Patentan moldanc.$ Rep. Chen. - Reperturium der Chanikas-Zeitung. Boo, - Journal of the chemical Society. Z. f. physik. Ch. = Zeitzehrift für physikalische Chencie,

Berichtigungen.

8. 202, Zeile 10 von oben: Dienrbery-briphenyl-szeindichlerid sinth Dienrbery-briphenyl-szeinenyd.

PhenyliolyThomannianture-Sihylesier-chlorid statt
PhenyliolyThomannianture-size-chlorid.

B. 205, Tabella 18: Hacksuiragen: Tri-(2, 4, 6-irimethylphenyl)-arrinetyd, (C₄H₁₁),AsO, Hm. 208—204°, ans dan Oxychlorid oder Dibromid mib alkaletischen Kall, Mishaelis, A. 221,

940.

Einleitung.

Uebersicht über das Gesamtgebiet der organischen Arsenverbindungen. Eintellung und Nomenklatur.

Denkt man sich im Arsenwasserstoff, AsH, die Wasserstoffatome der Reihe nach durch Alkyle oder Aryle erseist, so erhält man Verbindungen, die in Anlehnung an die in analoger Weise aus dem Ammoniak, NH₃, entstahenden Amine als Arsine bezeichnet werden. Es entsprechen sich also:

RAcH _e	RRH,
Monochkyl(aryl)-	Mencalkyl(aryl)-
arsky	ama
R_AaH	B _e NH
Dialkyl(aryl)-	Dialkyi(azyi)-
again	maia
R _e As	R _e N
Trialkyl(aryl)-	Trialkyi(azyl)-
arsin	amia

In demelben Weise, wie die tertikren Amine in quartitre Ammoniumverbindungen, können auch die Trialkyl(-eryl)ersine in Arsonium verbindungen übergehen:

> R_eAsJ Armanumlodid

R_aNJ Quarthree Ammonism jodid

Nun bestist jedoch das Arsen im Gegenesis sum Stickstoff einen mehr metallischen Charakter, es zeigt die Neigung, seine nicht an Kohlenstoff gebundenen Valensen durch negative Riemenie, wis Halogene, Sanarstoff, Schwefel, absustitigen. Bedenkt man, daß hierbei des Arsenstom sowohl dreiwertig als fünfwertig figurieren kann, so beim man sich ein Bild machen von der großen Fülle von Kompinationen, die sich ein Bild machen von der großen Fülle von Kompinationen, die sich den eigentlichen Arsinen anschließen. Und doch ist der Kreie der Möglichkeiten damit noch nicht geschlomen. He treien weiter Substanzen auf, die sich von einem verdoppelten Arsenstom ableiten; man kennt bisher zwei dererlige Typen, denen die Symbole

–,∆==∆s—

- In Tailor in contain the second

sugrande liegen. Alle diese Körper nun kann man unter dem allgemeinen Namen "Arsinverbindungen" susammenfassen. Sie lassen sich eintellen in primäre, se kundäre, tertiäre, quartäre Arsinverbindungen, je nach der Anzahl der Kohlenstoffreste, die mit einem Arsenstom verknitzlissind; die vom Symbol —As—As— abgeleitete Substans

gehört else zu den primären Arsinverbindungen, weil die Proportion besteht:

$$\frac{\text{Anushl der Raddirals}}{\text{Armonatoms}} = \frac{2}{2} = \frac{1}{1}.$$

Die höchste Annahl von Kohlenstoffresten, die ein Arsenstom zu binden vermag, ist theoretisch fünf; ein einziger Vertreter dieser Klasse, das Pentamethylarsin (OH_e). As, ist teistshlich bekannt.

Die Nomenklatur der Areinverbindungen ist einfach und ergibt sich meist ohne weiteres aus der Konstitutionsformel. Die primaren Verbindungen, die sich vom Symbol

shleiten, werden sie Arsenoverbindungen beseichnet, well sie in ihrem Bau den Asoverbindungen entsprechen:

Mine Bemerkung ist weiter en machen betreffe der se kund bren Verbindungen. Des in diesen auftretende Radikal

wird in der Methylreihe (R=OH₂) Kakodyl¹) genannt und danzoh der Name der meisten Dimethylsminktirper gebildet, z. R.

Biswellen wird diese Art der Beseichnung auch auf die homologen und die aromatischen sekundären Verbindungen ausgedehnt:
(O.H.).AsO(OH): Aethylkakodylsäura.

Kakodyl schlechtweg heifit auch das vom Doppelatom =As—As=abgeleitete Tetramethyldiarein

$$(OH_0)_{\bullet}A_{\bullet}-A_{\bullet}(OH_0)_{\bullet};$$

⁹ Diem Beneleinung, vom grieckhehen tembbig, sijnkund, abgeleitst, wurde von Bernelius vorgenehingen in Askatrucht der Ruferst untergenehmen Eigenschaften der freien Kakedyle.

man hat hier den historischen Namen beibehalten, obwohl es nach den Ergebnissen der späteren Forschung richtig "Dikakodyl" heißen mißte. Analog spricht man von Phenylkakodyl=Tetraphenyl-diarsin

$$(O_aH_a)_aAa-Aa(O_aH_a)_a$$
.

In der folgenden Tabelle sind die wesentlichen Typen der organischen Arsenverbindungen mit den ihnen aukommenden Benennungen ausammengestallt.

Grundformen der erganischen Arsenverbindungen. [R = Alkyl, Aryl, Aralkyl; Cl allgumein für Halegun.]

Tabelle L

TRUSTIC T						
Wortig- keltudele des As	Arelae	(la)orazine Aminehloride	Andnoxyda	Arringulado	Verbin- dangen mit verdeppeliam Assession	
Primäre Areinverbindungen.						
Me <u>a</u> A	RAsH _e Monosikyl- (szyl)szens	BAsCII _e Monoslkyl- (aryl)shloratsin	RAsO Monoalkyl- (atyl)- arehoxyd	Rán9 Monosikyi- (aryi)- aminenisi	RASSAIR Armso- verbinding	
A a∀		RAsCl ₄ Monosikyl- (szyl)szen- tstrachlorid	RASO(OH), Monosikyi- (aryi)- arehetere	RAM, Menoalkyl- (azyl)- azsindianiski		
Bekundire Arsinverbindungen.						
Aam .	P_AeH Dinlkyl- (aryl)arnin	R_As(I Distley/(aryl)- chlorardin [Kakodyl- chlorid]	(B_As) _e O Dielliyk(aryl)- acusoxyd [Kakodyloxyd]	(R_As)_B Dislity(sryl)- artimal/M	B.As—AsR. Teimalkyl- (azyl)diamin [Kakedyl]	
Δa¥		R.AsCl. Dislikyi- (aryllamin- irlahlarid [Kalmdyi- irlahlarid]	B_AsO(OH) Dislityltaryl)- stupskare [Kakodyl- skare]	(B_da),B, Dialkyl(szyl)- aruhalisalisi [Kakodyl- disalisi]		
Tertific Arsinverbindungen.						
¥•j⊞	R.As Trialkyl- (acyl)mesta		,			
AIV.		B.AsCl. Trialkyl- (aryl)areta- dishlorid	R.AsO Trialkyl(szyl) amhunyd	R.A.d. Trialkyl- (azyl)- azelasulfd		

Wertig- kellantere don As	Araiso	Ohloraudae Arsinekleride	Andacayda	Araimulfide	Verbin- dungen mit verdoppelten Amenation			
Quaribre Areinverbindungen								
A ₁ ¥	•	B.Acti Tetraelkyl- (alkylazyi) arsonium- ohlorid	R, As(OH) Telemalkyl- (alkylasyl) artenium- kydrusyd					
A. V 1	(OH,),An	aia¢āra Ārsiz	verbindun	 	<u> </u>			

AsV ((Fig.), As Postsynsky)sysic

Mrster Tell.

Arsinverbindungen der Fettreihe.

Die Arsinverbindungen der verschiedenen Klemen eind durch mennigfaltige Reaktionen untereinander verknüpft, die für die Synthese von fundamentaler Bedeutung sind. Denn viels Glieder der Reihe werden nicht direkt, d. h. ausgehend von an organischem oder an organisch gebundenem Arsen, synthetisiert, sondern auf dem Umwege über suver dargestellts, andere Arsinverbindungen erhalten. Um diese Verhältnime klar zu überblicken, möge hier, für die Fettreihe, der Beschreibung der einzelnen Körper eine Zusammenstellung der wichtigsten Synthesen sämtlicher Haupttypen vorangeseist werden. Dabei sollen die schon angedanisten ahemischen Vorgünge, die von einer Arsinverbindung zu einer neuen führen, als Uebergungsreuktionen bessichnet werden. Sie können eich abspielen einmal swiechen Subsieneen mit gleicher Alkylanhi dedurch, dast Veränderungen en der Amengruppe vor sich gehen, sei es ohne Valenswechsel des Amenatome, sei es unter gleichzeitigem Valenswechsel. Bine sweite Kategorie von Uebergangereaktionen führt von Verbindungen mit niederer Alkylsahl su solchen mit höherer, oder umgekehrt von Kürpern mit höherer Alkylsahl su solchen mit niederer.

Zusemmenstellung der wichtigsten Synthesen eliphetischer Arsinverbindungen.

A. Dirakte Synthesen, anogahend von anorganischem oder anorganisch gebundenem Arsen.

L Primere Verbindungen.

a) Primere Helogenersine können durch Binwirkung von Arsentrichlorid auf Queckeilberdielkyl erhalten werden:

AsOl, + (O,H,),Hg = (O,H,)AsOl, + O,H,HgOl.

b) Primare Arsinsauren entstehen in Form ihrer Natriumsalze gans allgemein durch Binwirkung von Trinstriumersenit auf Helogenalkyle:

 $AaO_aNa_a + BJ = BAaO_aNa_a + NaJ.$

II. Sekundare Verbindungen.

Durch Destillation von Arsentrioxyd mit emigraturem Kalium resultiart im wesentlichen Kakodyloxyd:

 $\Delta a_0 O_0 + 40 H_0$. $COOK = [(0 H_0)_0 \Delta a]_0 O + 2 K_0 OO_0 + 2 OO_0$.

III. Tertibre Verbindungen.

a) Aus Arsennstrium und Jodmethyl bildet sich (in geringer Mange) Trimethylarsin:

 $AaNe_a + 8OH_aI = (OH_a)_Aa + 8NeJ.$

b) Tertilre Arsine werden durch Einwirkung von Zinkalkyl oder Magnesiumhalogenalkyl auf Arsentrichlorid erhalten:

 $2 \text{ AsOL}_{2} + 3 \text{ R}_{2} \text{Zn} = 2 \text{ R}_{2} \text{As} + 3 \text{ ZnOL}_{3}.$ $AsOL_{4} + 3 \text{ OH}_{2} \text{ MgJ} = (\text{OH}_{2})_{2} \text{As} + 3 \text{ OlgJOL}_{3}.$

IV. Quarture Verbindungen.

s) Hauptprodukt der Minwirkung von Jodnsthyl auf Arsennatrium ist Tetramethylarsonium jodid:

$$AaNa_1 + 4OH_2J = (OH_2)AaJ + 8NaJ.$$

b) Durch Erhitzen von elementarem Arsen mit Jodskyl enteinhen Doppelverbindungen aus Tetraalkylarsoniumverbindungen mit Arsentzijodid:

$$9 A_0 + 4 OH_1 J = (OH_2)_1 A_0 J_1, A_0 J_2.$$

c) Hirhitat man, an Stalle von elementerem Amen, Arsenlegierungen mit Jodalkyien, so werden, analog b), Doppelsalse der Tetraalkylarsoniumjodide erhalten, z. B. (OH₂)₄AaJ, ZaJ₂ oder (OH₂)₄AaJ, OdJ₃. In der gieichen Weise reagiert auch Arsenquecksilber:

$$Aa_{\mathbf{i}}Hg_{\mathbf{i}} + 8RJ = 9[R_{\mathbf{i}}AaJ, HgJ_{\mathbf{i}}] + HgJ_{\mathbf{i}}.$$

B. Uebergengerealstonen zwischen Verbindungen mit gleicher 1) Alkyland,

I. Ohne Valenzwechsel des Arsenstoms.

[&]quot;) Unter "gleicher Alkyluchl" wird verstanden, das diejerige Annahl Alkyle, die auf ein Amanatom komman, die gleiche bleibe.

a) Erests von Halogen durch Seneratoff (baw, Hydroxyl).

1. Primire und sekundire Halogenarsine geben mit Alkalian die entsprechenden Oxyde:

$$CH_aA_BOl_a + Me_aOO_a = CH_aA_BO + 2 MeOl + OO_a$$
.
 $2(OH_a)_aA_BOl + 2 KOH = [(OH_a)_aA_a]_O + 2 KOl + H_aO$.

2. Kakodylarichlorid reagiert schon mit Wasser nach der Gleichung:
(OH.).AsCL + 2 H.O = (OH.).AsO . OH + 8 HCL

8. Die quarturen Arsoniumhalogenide geben mit feuskiem Silberoxyd die entsprechenden Hyroxyde:

$$R_u AnHig + Ag(OH) = R_u An(OH) + AgHig.$$

b) Breats von Senemiaff durch Halogen.

1. Die primiten und sekundken Arainoxyde geben mit Halogenwasserstoffskuren die entsprechenden Halogenarsine:

$$OH_0AnO + 2HJ = OH_0AnJ_0 + H_0O.$$

$$[(OH_0)_0AnJ_0 + 2HOI = 2(OH_0)_0AnOI + H_0O.$$

2. Kakodylature gibt mit Phosphorpeniachlorid Kakodyltrichlorid:

$$(OH_a)_aA_BO$$
. $OH + 2POI_a = (OH_a)_aA_BOI_a + 2POOI_a + HOL$

8. Die quartiern Arsoniumhydroxyde werden durch Halogenwassersioffsturen in die entsprechenden Arsoniumhalogenide übergeführt:

 $R_{ij}Aa(OH) + HHig = R_{ij}AaHig + H_{ij}O.$

c) Breek von Halogen oder Bauerstoff durch Schwefel

1. Die primitren und sekunderen Halogenaraine, sowie die sugehörigen Arainoxyde gehen durch Schwefelwasseratoff in die enisprechenden Sulfide über:

$$OH_{a}A_{b}OI_{a} + H_{a}S = OH_{a}A_{b}S + 2HOI_{a},$$

 $OH_{a}A_{b}O + H_{a}S = OH_{a}A_{b}S + H_{a}O.$
 $2(OH_{a})_{a}A_{b}OI + B_{a}(BH)_{a} = [(OH_{a})_{a}A_{a}]_{a}S + B_{a}OI_{a} + H_{a}S.$

2. Die primeren und sekunderen Arsinsburen, sowie die tertikren Arsinoxyde werden durch Schwefelwasserstoff in die entsprechenden (hüheren) Sulfide übergeführt:

$$RA_{B}O_{B}H_{0} + 2H_{B}S = RA_{B}S_{0} + 3H_{0}O.$$
 $(OH_{0})_{A}A_{B}O_{B}M_{0} + 2H_{B}S = (OH_{0})_{A}A_{B}S_{0}M_{0} + 2H_{0}O.$
 $R_{0}A_{0}O + H_{0}S = R_{0}A_{0}S + H_{0}O.$

d) Redikalverdoppelung.

Kakodylehlorid geht durch Behandeln mit Zink in Kakodyl

 $2(OH_a)_a AaOI + Zn = (OH_a)_a Aa - Aa(OH_a)_a + ZnOI_a.$

II. Uebergangereaktionen swischen Verbindungen mit gleicher Alkylzahl, mit Valenswechtel des Arsenatoms, und swar

- a) unter Uebergang des Arssnatoms vom dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand.
- 1. Anlagerung von Halogen an die primären und sekundären Halogenarsine, sowie an die tertiären Arsine:

$$OH_aA_aOl_a + Ol_a = OH_aA_aOl_a$$
.
 $(OH_a)_aA_aOl + Ol_a = (OH_a)_aA_aOl_a$.
 $R_aA_a + Hlg_a = R_aA_aHlg_a$.

2. Oxydation der primitren und sekundiren Arsine, Halogenarsine, Arsinoxyde, Arsinverbindungen mit verdoppeltem Arsenatom au den entsprechenden Arsins Euron:

$$\begin{array}{c} OH_1ABO + H_1O + O = OH_1ABO(OH)_2. \\ C_1H_2ABOl_2 + 2H_1O + O = O_1H_1ABO(OH)_1 + 2HOI. \\ [(OH_1)_1AB]_1O + H_1O + O_1 = 2(OH_2)_1ABO.OH. \end{array}$$

8. Anlagerung von Sauerstoff oder Schwefel an die tertikren Armine:

$$R_1As + 0 = R_2As0.$$

 $R_1As + 8 = R_2As8.$

4. Anlagerung von Schwefel an (niedere) Sulfide:

$$[(OH_a)_aAa]_aB + B = [(OH_a)_aAa]_aB_a$$

b) Mit Uebergang des Amenatoms vom fünfwertigen in den dreiwertigen Zestand.

Reduktion der primiten und sekundiren Arabeituren:

1. Zu Arsinen (mittels nasslerenden H):

$$OH_2AaO_2H_2 + 8H_2 = OH_2AaH_2 + 8H_2O_2$$

 $(O_2H_{11})_2AaO_2OH + 2H_2 = (O_2H_{12})_2AaH_2 + 2H_2O_2$

2. Zu Halogenarsinen und Arsinoxyden:

$$OH_aAaO_aH_a + POI_a = OH_aAaOI_a + HPO_a + HOI.$$

 $OH_aAaO_aH_a + SO_a = OH_aAaO + H_aSO_a$

$$8 (OH_a)_1 A_0 O(OH) + 4 POI_a = 8 H_a A_0 OI + P(OH)_a + 8 POOI_a.$$

$$2 (OH_a)_1 A_0 O(OH) + 2 P(OH)_3 = [(OH_a)_1 A_0]_0 + 2 OP(OH)_1 + H_1 O.$$

8. Zu Arsinverbindungen mit verdoppeliem bzw. vervielfachtem Radikal:

$$[0H_{1}A_{2}O_{2}H_{1}]_{x} + [3H_{2}]_{x} = [0H_{2}A_{2}]_{x} + [3H_{2}O]_{x}.$$

O. Uebergangsreaktionen swischen Verbindungen mit ungleicher Alkylnahl.

L Usberführung alkylärmerer in alkylreichere Verbindungen:

a) Usbergang primarer und sekundarer Arsine in quartare Arsoniumverbindungen durch Einwirkung von Halogenalkyl:

$$OH_2AaH_2 + 8OH_3J = (OH_2)_2AaJ + 9HJ.$$

 $(OH_2)_2AaH + 9OH_3J = (OH_2)_2AaJ + HJ.$

b) Uebergang primarer und sekundarer Halogenamine in tertiare Amine durch Minwirkung von Zinkalkyl:

$$OH_aAaJ_a + (O_aH_a)_aZ_B = OH_a(O_aH_a)_aAa + Z_BJ_a.$$

$$2(OH_a)_aAaJ + (O_aH_a)_aZ_B = (OH_a)_aO_aH_aAa + Z_BJ_a.$$

o) Hinwirkung von Halogenalkyl auf Kakodyl, wobei Kakodylhalogenid und ein quartares Arsoniumhalogenid enistaht:

$$[(OH_a)_aA_a]_a + 8RJ = (OH_a)_aA_aJ + (OH_a)_aR_aA_aJ.$$

d) Uebargang eines primaren Arsinoxyds in eine sekundare Arsinelare:

$$OH_aAsO + 2NsOH + OH_sI = (OH_a)_AsO.ONs + NsI + H_sO.$$

e) Usbergang sines sekundāren Arsinoxyds in sin tertiāres Arsinoxyd:

$$[(OH_a)_aA_a]_O + 2OH_aJ + 2NaOH = 2(OH_a)_aA_aO + 2NaJ + H_aO.$$

f) Uebergang tertiärer Arsine in quartäre Arsoniumverbindungen:

$$(\mathbf{OH_2})_{\mathbf{a}}\mathbf{A}_{\mathbf{a}} + \mathbf{OH_2}\mathbf{J} = (\mathbf{OH_2})_{\mathbf{a}}\mathbf{A}_{\mathbf{a}}\mathbf{J}.$$

g) Bildung von Pentamethylarsin aus Tetramethylarsoniumjodid:

$$2(OH_a)_a\Delta a I + (CH_a)_aZn = 2(OH_a)_a\Delta a + ZnJ_a$$

II. Ueberführung alkylreicherer in alkylärmere Verbindungen.

. a) Uebergang quartarer Arsonium verbindungen in tertiare Arsine:

b) Usburgang sines sekundären Arsintrihalogenids in ein primäres Halogenarsin

$$(OH_a)_aAaOI_a \xrightarrow{bal 40-a0} (OH_a)_aAaOI + OH_aOI.$$

e) Uebergang einer primären Arsinverbindung in eine alkylfreie, anorganische Arsenverbindung:

I. Die primären Arsinverbindungen.

1. Primare Araine.

Methylarsin, CH_AsH_s, entsteht durch Reduktion von MethylarsinsEure, CH_AsO_sH_s, mit amalgamiertem Zinksianb und Salaskure in Alkohol.

Mittale featen Kohlendickyds verdichtet, bildet ee eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüszigkeit von unangenehmem, kakodylartigem Gernek; Sd. 72. He ist nicht selbetentsündlich, jedoch sehr leicht oxydabel, wobei Methylars in oxyd, OH, AsO, bzw. Methylars inskure entstehen. In Alkohol, Asther, Schwefelkohlenstoff ist Methylars in jedem Verhältnis löslich, in Wasser löst es sich sehr wanig. He besitzt kaum besische Eigenschaften und ist sehr giftig [Palmer, Dehn, B. 84, 8594; Dehn, Am. 88, 120; 40, 117].

In analoger Weise wurden aus Aethyl- bew. Propylarsinskuro die Homologen erhalten:

Acthylarsin, C.H.AcH., Sd. 86°; D. 22 1,217 [Dohn, Am. 88, 148; 40, 118].

Propylarsin, O.H.AsH. [Am. 40, 118].

2. Primere Halogenaraine.

Methylarsindichlorid, Methyldichlorarsin, OH, AsOI, bildes sich aus Kakodyltrichlorid bei 40-50° unter Abspaltung von Ohloraethyl;

 $(OH_a)_a A_a OI_a \rightarrow OH_a A_a OI_a + OH_a OI$

[Baeyer, A. 107, 268], farner and Dimethylarsin, (OH₀),AsH, und Ohler, websi wahrscheinlich (OH₀),AsOl und (OH₀),AsOl₂ als Zwischenprodukte auftreien [Dehn und Wilcox, Am. 85, 16].

Mindlich kann man nach Auger [C. r. 142, 1152] Phosphorizichlorid auf Methylersinsaure cinwirken lassen:

$$POI_a + OH_aA_BO_aH_a = HPO_a + OH_aA_BOI_a + HOL$$

Mothylarsindichlorid stellt eine farhlose, an der Luft nicht ranchende Flüssigkeit der, die von Wasser nicht sersetzt wird; Sd. 188°.

Methylersindijodid, Methyldijodarsin, CH,AsJ, wurde suerst von Basyer am Methylersinoxyd, CH,AsO (s. d.), und Jodwasserstoffsture [A. 107, 285], später von Klinger und Kreutz aus dem Tetrajodid, CH,AsJ, durch Behandlung mit schwefliger Sture erhalten [A. 249, 152]. Zu seiner Darstellung verführt man ähnlich, indem man auf Methylersinsture bei Gegenwart von überschüstiger Sels-

sture Jodkalium und schweflige Sture einwirken läßt [Auger, C. r. 142, 1151]. He bildet lange, gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol) vom Sm. 25°; oberhalb 200° verfiftehtigt es sich unzersetzt. Lüst sich etwas in Wasser, leicht in Alkohol, Asther und Schwefelkohlenstoff.

Aethylarsindichlorid, Aethyldichlorarsin, CH₂. CH₂. AsCl₂, ist durch direkte Synthese suginglich; es entsieht beim Zusammenbringen von Arsentzichlorid und Quecknilberdikthyl nach der Gleichung:

$$AsOl_a + Hg(O_aH_a)_i = (O_aH_a)AsOl_a + O_aH_aHgOl.$$

Schwach obstartig rischande, farblose Flümigkeit vom Sd. 150°, von haftiger Reiswirkung auf die Haut sowie die Schleimblinie der Angen und der Nese; bewirkt eingestimet Ainmost, Ohnmacht und lange andeuernde Lähmung und Gefühllosigkeit der Extremitäten. In Wasser ist en ziemlich löslich, mit Alkohol, Asther, Bensol in jedem Verhültnis mischber [Le Ooste, A. 208, 88—84].

Aethylarsindibromid, Aethyldibromarsin, C.H.AaBr. Aequimolakulars Mengen von Aethylamin und Brom rengieren in Aetherlieung nach der Gieichung:

$$O_nH_aAaH_a + Br_a = O_aH_aAaBr_a + H_a$$

Die Umsetzung verläuft jedoch nicht glatt; nebenher entzieht ein Etherunlöstlicher, brauner Kürper. Das Bromersin bildet ein Oel vom Sd. 193°. Vereinigt sich mit Platinehlorid zu der Verbindung C₂H₂AsBr₂,PtOl₂, gelblichweißen Kristallen [Dohn, Am. 40, 108—109].

Apthylarsindijodid, Aethyldijodarsin, C.H. Asi, kann analog dem Bromarain aus Aethylarsin und Jod erhalten werden [Dehn, Am. 40, 108]. Eintsteht ferner aus Dikthylarsinjodid und Jod nach der Gleichung:

 $(Q_1H_2)_1AaJ + J_1 = [(Q_1H_2)_1AaJ_2] = Q_1H_2AaJ_2 + Q_1H_2J_2$ [Oahours, A. 116, 867].

8. Primare Arsinoxyde und Arsinmonosulfide.

Methylarsinoxyd, CH₂AsO. Basyer erhielt die Verbindung aus dem Dichlorid, CH₂AsOl₂, durch Behandeln mit Kaliumkurbonat [A. 107, 281]. Der Bildung des Arsinoxyds aus dem Arsin und Luftsanerstoff wurde bereits oben gedacht. Zur Darstallung reduziert man nach Auger methylersinsaures Natrium mit schweftiger Sture, bringt die Lösung unter Sodasmesta zur Trockne und extrahiert des Produkt mit Bensol [C. r. 187, 926]. Oder man geht von fartigem Methylarsindljodid, CH₂AsJ₂, aus und kocht es in Bensollösung mit trockner Soda, bis Butfürbung eingetreten ist [Auger, C. r. 142, 1152]. Farblose Kristalle, die bei 95° schmähren. Des Oxyd ist in Wasser Italich, mit Wasserdumpfen etwas flüchtig und zersetzt sich beim Destillissen.

Methylarsinsulfid, OH, AsS, entsteht and dem Dichlorid, OH, AsCl, und Schwefelwasserstoff [Baeyer, A. 107, 279], ebense and dem Oxyd. He bildet Ellettchen oder kleine Saulen vom Sm. 110°, die sich sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Alkohol und Asther, ger nicht in Wasser lösen.

Acthylarsinsulfid, C.H.AsB, scheint eich bei der Einwirkung von Schwefel auf Acthylarsin zu bilden:

$$C_aH_aAaH_a+S_a=C_aH_aAaS+H_aB$$

[Dehn, Am. 40, 110].

4. Primare Arainteirahalogenide.

Methylarsintetrachlorid, CH,AsCl₄. Zur Darstallung behandelt man das Dichlorid bei — 10° mit Chlor:

$$OH_AA_BCI_a + OI_a = OH_AA_BCI_a$$

Das so exhaltene kristallisierte Tetrachlorid sarfullt schon bei 0° nach der Gleichung:

 $OH_aA_BOI_a \Rightarrow OH_aOI + A_BOI_a$

[Basyer, A. 107, 274].

Methylarsintetrajodid, CH,AsJ, soll durch Versetzen einer konsuntrierten Lösung von methylarsinsaurem Natrium mit starker Jodwanssentoffslure, Aufnehmen der Abscheidung in Aether und Verdunsten des letzteren als Oel erhalten wurden, das bei langem Stehen zu rothraumen, sechseitigen Tafaln erstarri [Klinger, Kreuts, A. 249, 152].

B. Primare Areinsturen.

Methylarsinskure, (H.AsO(OH), der Typus der primitren Aminekuren, wurde von Basyer durch Behandlung von Methylarsin-dichlorid, CH.AsO, mit überschüssigen Silberotyd, oder von Methylarsinoxyd mit Quecksilberoxyd, Ueberführung ins Beriumsels und Zerlegung des letzteren durch Schwefalskure gewonnen [A. 107, 289]. Eine "direkts Synthese" der Sture bew. ihrer Salse fand G. Meyer [B. 16, 1440]; er ließ auf Trinstriumsresoit Johnsthyl in wieszig-alkoholischer Lösung einwirken. Dabei extataht in guter Anabeute methylarsinsaures Natrium nach der Gleichung:

$$AsO_pNe_0 + OH_0J = OH_0AsO_pNe_0 + NeJ.$$

Zur Erklärung des Vorgangs, der ein Seitenstück zur Bildung der Sulfosäuren aus Alkalisulät und Halogenalkyl darställe, kann man annehmen, daß des Trinstriumsresmit nach einer tentomeren Formel

reagiers, oder aber daß sunishes Jodnethyl angelagers, dann Jodnetrium abgespelten wird:

$$\begin{array}{c}
ON_{a} \\
AsON_{a} \rightarrow OH_{a}AsO(ON_{a})_{a} + N_{a}J.
\end{array}$$

Durch diese "Meyersche Reaktion", die späier von Klinger und Kreuts [A. 249, 149] und von Dehn [Am. 33, 136] modifiziert wurde, ist des methylareinesure Natrium leicht sugunglich geworden; de es überdies im Handel ist (vgl. unten), so kann es heute sweckmißig sur Darstellung sämtlicher übriger Methylarsinverbindungen benutzt werden.

Die Methylareinehure, die endlich auch noch aus dem Methylarein durch Oxydesion entstehen kann [Palmer und Dahn, B. 34, 8597], bildes nach Dufet [C. 02, II, 1498] monokline, his mahrere Zentimeter lange, nach der Besie entwickelte und spaltbare Tafeln (Sm. 161°). Sie löst sich leicht in Wasser zu einer stark seuren Flüssigkeit, und swar lösen sich 82,9 Telle in 100 Tellen Wasser von 22° [Dehn, Mc. Grath, O. 06, I, 1601]. Mit Schwefelwasserstoff entsteht Methylars indisulfid, OH. Asil. Die ammoniskulische Lüsung der Sture gibt mit Magnesiamischung in der Killte keine Fällung; erst beim Erhitzen fällt ein Kladerschlag aus, der das Magnesiumeals (also nicht Magnesium-Ammoniummale) der Store darmtellt. Das gleiche Verhalten seigen weitens die meisten primaren Armeturen (auch die aromatischen); die Reaktion kenn also su ihrem Nachweis dienen, ferner zu ihrer Hrkennung neben Arsenskure und Trennung von der letzteren. [Vgl. Dehn, Am. 88, 129; Dehn, Mc. Grath, C. 06, I, 1601.] Zu diesem Hude verseizi men die (nicht zu konsentrierte) ammoniakulische Lösung mit Magnesiamischung: ein Niederschlag zeigt die Gegenwart von Arsensture an. Nach längerem Stahen in der Kälte filtriert man und erhitzt das Filtrat zum Bieden; tritt debei Fallung ein, so int primitre Aminature sugegen.

Auch mit Calciumeblerid gibt die ammoniakalische Lösung der Methylaminekure, sowie sahlreicher anderer primitrer Arsinekuren, erst beim Etrekrmen einen Riederschlag des Calciumeskes.

Von den Salzen der Methylaminsture ist bei weitem am wichtigsten das Dinatriumsalz, CH₃AsO₂Nh₃ + 6H₄O. Seine Dansiellung am Natriumsresnit und Jodmethyl wurde bereits oben erwähnt. He bildet sin weißes Kristellpulver, wenig löstich in Alkohol, leicht löstich in Wasser mit alkalischer Resktion. Das Salz ist heute im Handel zu haben, da es, teilweise unter dem Namen "Arrhenal", medizinische Verwendung gefunden hat; es dieut als Frants für anorganische Arsenjungparate bei

Hanthrankheiten, Malaria etc. [Gautier, C. r. 184, 829; vgl. auch Mouneyrat, C. r. 186, 696, 882. — D'Emilio jun., C. 02, H. 1277.] Hier ist auch das "Enesol" zu neunen, das aus Equimolekularen Mongon Mothylarzinekure und Queckullbersalioylat hergestellt und in Wasser leicht löslich ist [Frey, Berliner klin. Wochenschr. 1911, 1171].

Mit der Ausammensetzung der Natienmethylaminis sowie Methoden sa seiner tilrinetrischen Bestimmung beschäftigen eich: Autrue, C. r. 184, 660; Adrian, Trillat, C. r. 184, 1231; über Nachweis und Bestimmung der Arsens im methylaminauren Retriem vgl. Brossani, C. 11, II, 1965; über die Giftigkeit Launey, C. 11, I, 80; über qualitative Besktionen: Vitali, C. 06, II, 1416. Besktionen, Bestimmung: Bougault, C. 08, I, 530 und 07, II, 1116.

Das Mononatriumsals der Mothylareinehure, CH₂AsO(OH)(ORs)+8H₂O, wurde durch Eindusten einer willrigen Lösung von Leuimolskularen Mongen freier Sture und Dinatriumsals gewonnen [Antruo und Baud, C. r. 189, 219; ebenda, thermochemische Daten über die Ratziumsalse). Seine währige Lösung wird durch Alkebel nicht gefüllig bei 180° werliert es sein Kristallwassen.

Mothylarsinsaures Magnesium, OH,AsO,Mg, SH₄O, kigine weiße Krisialle, leicht Helich in Sharen, selwer in Wasser [Doku, Am. 88, 186]. Heber die Durstellung vgl. unter Melkylandeskure.

Mothylarsinsaures Caloium, CH₂AsO₂Ca₂H₂O, existeht beim Arbitaen von währiger Methyldinskrinnarsinaliteung mit Caloiumehlorid als krisiallinisaber Riederschlag [Klinger und Krouts, A. 240, 180].

Mathylarsinsaures Barium, CH,AsO,Ba + 5H,O, falls am der wähligen Löung durch Alkabekansis in Madela [Basyer, A. 107, 207].

Methylersineaures Silber, CH, AsO, Ag, am dem Berium-oder Dineisinmals durch salpsimantes Silber, wells perionitergilmende Bilitahen [Baeyer, A. 107, 238; Klinger and Kreuis, A. 349, 183].

Bisensalse: Leprince, C. 08, I, 280.

Queskeilberseine: Rich. Meyers Jahrbuch der Chemie, 14, 269 (1904). Alkaloidenine: Vitali, C. 05, I, 1899.

Dijedmethylarainsäure, (CHJ₂)AsO(OH)₂ + H₂O. Durch Hrhitzen von amorphen Arsen mit Jodoform in Gegenwart von Bensol oder Toluci erhielt Auger [C. r. 145, 810] ein schweres, schwarzes Oel, das bei der Oxydation mit Salpetersäure Dijedmethylarainsäure (neben Teirajedkakodylaine) gab. Die Verbindung bildes große, gelbliche, verwitterade Tafaln. Die Alkalianke sind in Wasser Kelich, das Silbertein ist ein weißer, in Wasser unlösticher Niederschlag.

Dimethylpyroarsins sure, (OH₂)₂As₂O₃H₂. Beim Erhitsen im Wasserstoffstrom auf 180° geht die Methylarsinskure unter Wasserverhat in die Pyroskure über:

 $2 \text{ CH}_a \text{AsO}(\text{OH}_a) = \text{H}_a \text{O} + \text{OH}_a \text{AsO}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{AsO}(\text{OH}) \cdot \text{OH}_a$

Analog antistaht daran Natzirumsals durch Erhimen von Mononatzirum-methylaminat. Mit Wesser wird aus den Pyrokörpern Methylarsinalure, baw. deren Natzirumsals, surtlokgebildet [Band, C. r. 139, 411]. Homologe Alkylarsinsturen. Die sur Darstellung der Mothylarsinsture benuiste "Mayersche Reaktion" ist weiterer Ausdehnung fithig; ersetzt man das Jodmethyl durch die homologen Halogenelkyle, so erhält man in bequemer Weise die homologen, primtren Alkylarsinsturen [Dehn]. Von diesen ist die

Achylarsinskure, CH₂. CH₃. AsO₃H₃, merst 1860 von Catonos (C. r. 50, 1022) durch Einwirkung von Silberoxyd anf Achyldijodersin, C₄H₃AsJ₃, erhalten worden. Sie entsteht ferner nach La Coste [A. 208, 84] durch Behandeln des Achyldichlorursins mit verdünnter Salpetersiure. Ueber ihre Darstellung aus Jodithyl und Kaliumarsenit vgl. Dehn, Am. 88, 189. Die Säure scheidet sich beim Eindunsten ihrer alkoholischen Lösung in kleinan farblosen Kristallen ab. 8m. 99,5°. 100 Teile Wasser lösen bei 27° 70 Teile, bei 40° 112 Teile, 100 Teile Alkohol (95%ig) bei 25° 89,4 Teile der Säure [Dehn und Mc. Grath, C. 06, I, 1601]. Unter der Einwirkung von Kaliumpermanganst wird Achylarsinskure zum Teil vollständig verbrannt, sum Teil in Emigsäure und Arsenskure gespalten [La Coste, A. 208, 85].

Authylareinsaures Kalium bildet nach La Coute [los. cit.] eine furbles, etrablig kristalliziethe Massa, die an der Lufe begienig Wasser aussicht und serfießt. In ist auch in Alkahol Reifeb.

Authylarsingaures Magnesium, Q.H.A.O.Mg, H.O. in Ferm dieses Saless isolistis Dehn [Am. 88, 180] die nach der Mayersahen Reskrien am Jodkinyl und Kalimmansenti gebildete Asthylarsinskure. Die Verbindung scholdet sich in kleinen, lengeligen Masses aus und ist in filmen leicht lüslich.

Acthylarolasaures filber, G.H.AsO.Ag, inicialisiert in gulklishen, perimultarglinamies fielspren [La Coste].

Propylarsinskure, OH, OH, OH, AsO,H, Dehn critish die Skure aus Kaliumarsenit und n-Propyljodid. Aus dem Reaktionagemisch wurde sie in Form des Magnesiumsalzes isoliert, letzieres durch die berechnete Mange Schwefalsture seriegt und die freie Arsinskure mit Alkohol extrahlert [O. Oc. I, 1601]. Sie bildet Nadeln vom Sm. 195°, die sieh in Wasser und Alkohol lösen, nicht aber in Asther. 100 Telle Wasser lösen bei 96° 48 Telle der Skure. In völlig analoger Weise stellte Dehn [loc. oit.] anch die

Isosmylarsinskure, C₂H₁₁AsO₂H₂, dar. Perimutiangikusanda Kristalischuppen; 100 Tella Wasser lösen bei 28° 0,82 Tella, 100 Tella Alkohol (95%ig) bei 21° 2,20 Tella. Die Sture ist unlöslich in Asther; sie schmilst bei 194°, ist unterhalb 240° beständig und serfallt bei vierständigem Erhitsen auf 285° nach der Gleichung:

 $2C_0H_{11}\Delta eO_0H_0 = 2C_0H_{11}OH + \Delta e_0O_0 + H_0O$ [Dehń, Am. 40, 116].

6. Primere Alkylarsindisulfide.

Behandelt man die (saksmure) wäßrige Lösung der Arsinaturen mit Schwefelwasserstoff, so erhält men die Alkylareindisulfide, RAsS_n, als ölige, gelbgefärbte Abscheidungen.

Methylarsindisulfid, CH_aAsS₃. Galbe, gummiartige Masse, die auch nach längurer Zeit und beim Abkühlen nicht erstarrt, von höchst widrigen Geruch. Sehr sehwer löslich in Alkohol und Asther, leicht in Ohlereform und Schwefelkohlenstoff. Aus seiner Lösung in Nairenlange wird es durch Säuren wieder abgeschieden, verdünnte Selpstersäure exydiert zu Methylarsinsäure [G. Meyer, B. 16, 1440] Klinger und Kroutz, A. 249, 158].

Nach den älteren Autoren soll sich Methylarsindisulfid beim Krhitzen in Arsensulfid und Methylaulfid spalten. Nach Dehn vorläuit jedoch die Reaktion gemäß der Gleichung:

 $8 \text{ OH}_a \text{AnS}_a = (0 \text{H}_a)_a \text{AnS} + \text{An}_a \text{S}_a \text{ [vgl. Asthylarmindisulfid]}.$

Das gebildete Trimethylersinsulfid riecht ähnlich wie Mothylsulfid, und dies het offenber die Veranlassung zu der früheren Auffassung gegeben.

Ueber methylaulfarsinsaures Matrium, OH, AsS, Na, +41L, t), vgl. Launoy, C. 11, I, 80.

Asthylarsindisulfid, CH_a.OH_aAsS₃. Viaköses, hellgolbes ()rd von sehr unangenehmen Geruch. D²⁴ 1,88. Löslich in Bensol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger in Ligroin, gur nicht in Wasser, Alkohol, Asther. Bildet beim Hehitzen auf 195° Trikthylarsinsulfid, (Q,H_a)_AAsS [Dehn, Am. 88, 188].

n-Propylars indisulfid, C_sH_sAsS_s, bildes ein dickes, heligelbes Oel vom spezifischen Gewicht 1,8, das unterhalb — 10° an einer gunnnatsen Masse erstarrt [Dehn, O. 06, I, 1601].

Isosmylarsindisulfid, O.H., AsS. Hellgelber, viaktees Oel, das such im Kiltegemisch nicht erstarrt und nicht unzersetzt destillierbar ist [Dehn, loc. cit.].

Primare Arabverbindungen mit verdoppeltem (baw. verviolfachtem) Arsenatom.

Arsenmethyl, viellsicht (OH,As), = OH,As:AsOH, (?). Redusiert men nach Auger [O. r. 188, 1705] Methylaminsture mit Natidumhypophosphit und Schwefelsture bei Wasserbedtemperatur, so scheidet, sich ein gelbes, schweres Oel ab, das durch Rektifikation im Vakaun, gereinigt werden kann. Es besitzt einen kriftig lauchartigen Geroch, ist mit Wasser nicht mischber, wenig löslich in Alkohol, leichter in heißem Eisenig, sehr leicht in Bensol. Sd. 190° bei 18 mm. An der Luft oxydiert sich der Körper langsum, rasch in Bensollösung. Durch Salmänre wird er polymerisiert, mit Halogenen entstehen die Methylareinhalogenide OH_AaHlge; Jodmethyl resgiert nach der Gleichung:

$$(OH_a\Delta a)_a + 8 OH_aJ = OH_a\Delta aJ_a + (OH_a)_a\Delta aJ.$$

Polymeres Arsenmeshyl,

$$(OH_{a}Aa)_{4} = \begin{array}{c} OH_{a}Aa - AaOH_{a} \\ | & | \\ OH_{a}Aa - AaOH_{a} \end{array} (?).$$

Diese Verbindung soll in dem roten Körper vorliegen, der bei der Binwirkung von Methylarein auf Methylareinonyd entsteht gemäß der Gleichung:

$$2OH_aAaH_a + 2OH_aAaO = (OH_a)_aAa + 2H_aO$$

[Dehn, Am. 40, 108].

Hin anderes polymeres Arsenmethyl, (CH₂As)_x, wird als schwarzbrames, leicht mit Arsen zu verwechselndes Pulver erhalten, wenn man die Reduktion der Methylarsinskure mit Hypophosphit bei. Gegenwart von Salsature. [statt Schwefeleture] vornimmt [Bougault, C. 08, I, 589; Auger, C. r. 188, 1707]. Dieser Körper soll auch entstehen, wenn man Dimethylarsin, OH₂AsH, im geschlossenen Rohr auf 885° erhitet [Dehn, Am. 85, 9]. Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich; beim Erhitzen im Wasserstoffstrom spaltet er sich nach der Gleichung:

 $8 \text{ OH}_2 \text{As} \Rightarrow (\text{OH}_2)_2 \text{As} + \text{As}_2.$ Trimelitylends

Arsentthyl enisteht analog wie die Methylverbindung und bildet ebenfalls ein gelbes Oel, des sich weniger leicht polymerisiert [Auger, C. r. 188, 1707].

II. Die sekundären Arsinverbindungen.

1. Bekundêre Arsine.

Dimethylarsin, (CH₀), AsH. Diese Verbindung wurde als ereits Arsin, d. h. als ereiter Kürper, der am Arsen außer dem Kohlenstoffrest noch Wasserstoff gebunden enthält, im Jahre 1894 von Palmer erhalten [B. 27, 1878]. Hr. reduzierte Dimethylarsinehlorid (Kahodylahlorid), (CH₀), AsCl, mit platiniertem Zink und Salzeture in Alkohol; aus den geweschenen und getrockneten (lasen kondenzierte sich des Dimethylarsin in der Kältemischung zu einer farblosen, beweglishen Dimethylarsin in der Kältemischung zu einer farblosen, beweglishen Dingtigkeit. Dehn und Wilsox haben die Substans spätze eingehend Bertheim, Bandeut der ergesisten Ansayschinungen.

uniersucht [Am. 35, 8 ff.]. Dimethylarein niedet unter 747 mm Druck bei 35,6°, unter einem Druck von 1,74 Atmosphären bei 55°; spez. Gew. bei 29°: 1,213; die Substans ist in jedem Verhältnis mit Alkohol, Asther, Chloroform, Schwefalkohlenstoff, Bensol mischber. Zum Sanerstoff besiert Dimethylarein eine derartige Affinität, daß es sich an der Luft entsündet; es wirkt daher stark reduzierend. Auch mit Halogenen, Halogenwamerstoffsturen, Schwefel etc. reagiert es sahr energisch. [Ausführliche Beschreibung der einselnen Reaktionen: Dehn, loc. cit.] Wie die primären Arsine besitzt es kaum basische Rigenschaften; trockener Brom- oder Jodwssenstoff wird swar absorbiert, die entstandenen Verbindungen serfallen aber leicht nach der Gleichung:

$$(OH_0)_0AaH_1$$
 $HBr := (OH_0)_0AaBr + H_0$.

Kakodylbennid

Auch das sich wefels aufe Dimethylarsin, [(CH₂), AsH]₂, H₂SO₄, das große prismatische Kristelle bildet, sensetzt sich langsam an der Luft, schnell in Wasser. Budlich wurden, wenn such noch nicht in reiner Form, folgende Selze beobschtet: [(CH₂), AsH]₂H₂PtOl₄; ferner (CH₂), AsH, H₂PtOl₄, welches unter Verlust von HOI in (CH₂), AsOl, PtOl₄ übergeht [Dehn, loc. cit.].

Dikthylarsin, (C.H.).AsH. Bei der Einwirkung von gewissen Schimmelpiken, insbesondere Penicillium brevieule, auf (anorganische) Arsenverbindungen entwickelt sich ein Gas von stark lanchartigem Geruch und tußerst giftigen Eigenschaften [Gosios biologischer Nachweis des Arsens; vgl. B. 80, 1024]. Dieses Gas, dem auch die in Räumen mit arsenhaltigen Tapeten beobachteten Vergiftungen zur Lest gelegt werden [vgl. dagegen jedoch Emmerling, B. 29, 2728; 80, 1026], soll nach Biginelli Dikthylarsin sein und beim Einleiten in selmeure Sublimat-läsung eine farblose, kristallisterie Verbindung (C.H.).AsH, 2 HgCl, vom Sm. 255—256° liefern [O. 1900, H. 1067; 1100]. Vgl. hieren auch Pool, C. 19, H. 1744.

Di-n-propylarsin, (C.H.), AsH. Dieser Körper cell nach Parikeil [Ar. 937, 187 (1899)] bei der trockenen Destillation des vermeintlichen "Hexapropyldismoniumhydroxyds" (in Wirklichkeit Tetrapropylexecutionhydroxyd, s. d. sowie "Hexasikyldismoniumverbindungen") im Wasserstoffstrom neben anderen Spaltungsprodukten auftreten.

Diisos mylarsin, (C,H₁₁), AsH, wird durch Rednktion der Diisosmylarsinstare, (C,H₁₁), AsO. OH, mit amalgamiertem Zink und Salzstare in fast quantitativer Ausbenie erhalten [Dehn und Wilsox, Am. 85, 58]. He hildet eine Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, der mahr an Amylalkohol als an Arsine erinnert, und sladet unter 99 mm Druck bei 150°. Bei dreiständigen Hrhitsen auf 240—260° sersetzt es sich; wobel neben Areen und Wasserstoff Triisos mylarsin, (O₂H₁₁)₂As, und Kohlenwasserstoffe enisiehen [Dehn, Am. 40, 116].

2. Sekundāre Halogenarsine.

Dimethylchlorarsin, Kakodylchlorid, (CH₂),AsCl, wird durch Destillation des rohen Kakodyloxydes (s. d.) mit starker Salzsaure und Quecksilberchlorid erhalten [Bunson, A. 87, 81]. Heute, wo die Kakodylskure Handelsprodukt ist, geht man jedoch nach Auger [C. r. 148, 1159] bequemer von dieser aus, indem man sie in überschüssiger Salzsture löst und die berechnete Menge Natriumhypophosphis sufügt:

 $2(OH_0)_0A_0O_0H + 2H_0PO_0 + 2HOI = 2(OH_0)_0A_0OI + 2H_0O + 2H_0PO_0$. Oder man trägt [Auger, loc. cit.] Kakodylature allmählich in gut gekühlise Phosphortrichlorid ein, sersetzt das nach der Gleichung:

8 R₂AsO(OH) + 4 POI₂ = 8 R₂AsOI + P(OH)₃ + 8 POOI₃ gebildete Phosphoroxychlorid durch kalte, konsentrierte Salzeture und unterwirft das Gemisch der fraktionierten Destillation. Kakodylchlorid bildet eine farblose Flüssigkeit, die unsersetzt etwas über 100° siedet und einen durchdringenden, furchtber widerlichen, heftig zeizenden Geruch bezitzt. He ist schwerer als Wasser und darin unlöslich. Liefert mit Kalt Kakodyloxyd, mit Ohlor Kakodyltrichlorid, (OH₂)₂AsOI₂, durch Reduktion mit Zink und Salzeture Dimethylarsin. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit fahler Flamme. Mit Metallehleriden vereinigt es sich zu Doppelverbindungen:

2[(OH₂),AsOI], Ou₂OI, [Bunsen, A. 42, 22] 2[(OH₂),AsOI], PtOI, [Bunsen, Berselins Jahresbericht 21, 500].

Basisches Dimethylarsinchlorid, $6(OH_2)_2AsOI + [(OH_2)_2As]_2O$ (Kakedylaryd)

entsteht durch Destillation von Kakodylonyd mit verdünnter Salusiure und bildet eine Flüssigkeit von Sd. 109° [Bunsen, A. 87, 49].

Dimethylbromarsin, Kakodylbromid, (OH₂), AsBr wird durch Destillation von Kakodykovyd-Queeksilberchlorid mit höchstkonsentrierter Bromwamerstoffsture erhalten [Bunsen, A. 87, 88]; es entsicht ferner neben Tetramethylarsoniumbromid (s. d.) aus Kakodyl und Brommethyl [Cahours, Riche, A. 92, 862]:

(OH₂)₂As—As(OH₂)₂ + 2 OH₂Br = (OH₂)₂AsBr + (OH₂)₂AsBr.

Des Bromerste bildet ein gelbes Oel; sein Bromwasserstoffadditionsprodukt, (OH₂)₂AsBr, HBr, resultiert als Hauptprodukt bei der Einwirkung von etwas mehr als 1 Mol. Brom auf Dimethylargin:

 $(OH_a)_a AaH + Br_a = (OH_a)_a AaBr_i HBr_i$

weiße, tafalförmige, luftbeständige Kristalle [Dehn, Wilcox, Am. 85, 15].

Basisches Dimethylarsin bromid, 6 (OH₂), AsBr + [(OH₂), As]₂O, gelbe, an der Luft rauchende Flüssigksit; Darstallung sutsprechend der Chlorverbindung [Bunsen, A. 87, 52].

Dimethyljodarsin, Kakodyljodid, (OH₂)₂AsJ, Osl vom Sd. 160°. Derstelling durch Destillation von Kakodyloxyd mit starker Jodwasserstoffsture [Bunson, A. 87, 52], ferner durch Hinwirkung von Jodmethyl suf Kakodyl neben Tetramethylarsoniumjodid [Cahoura, Riche, A. 92, 862]. Das Jodwasserstoffsdditionsprodukt, (OH₂)₂AsJ. HJ, am Dimethylarsin und Jod, bildet große, hellgelbe Nadeln, die bei 160° unter Dunkelfärbung erweichen und bei 175° schmelsen [Dehn, Wilcox, Am. 85, 17].

Basisches Dimethylarsinjodid, 8 (CH₂)₂AsJ + [(CH₂)₂As]₂O, gelbe Kristelle, unsersetzt flüchtig, entsteht neben Kakodyljodid bei der Destillation von Kakodyloxyd mit konzentriarter Jodwsserstoffsützte [Bunsen, A. 87, 84].

Dimethylarsinfluorid, Kakodylfluorid, (OH₂), AaF, farbloss Filterigkeit von unerträglichem, stechendem Geruch, Darstellung entsprechend dem Kakodylchlorid [Bunsen, A. 87, 88].

Dimethylarsineyanid, Kakodyleyanid, (OH₂)₂AsON, entsteht durch Destillation von Kakodyleyd mit konsentrierter Oyanwanersteffature, besser durch Behandeln des Oxydes mit starker Queckeilberoyanidibeung und nachfolgende Destillation. Glänsende Sänlan, die bei 88° schmelsen und bei 140° sieden, wenig löslich in Wasser und von außerordentlicher Giftigkeit [Bunsen, A. 87, 98].

You homologen Verbindungen sind noch beschrieben:

Disthylarsinjodid, (C,H₂),AsJ, ein in Wasser unitsliches Oal vom Sd. 298—252° [Cahours und Biche, A. 92, 865].

Basisches Dilsoamyl-arsinchlorid,

$$6(O_2H_{11})_2A_2O_4, [(O_3H_{11})_2A_2]_2O_4$$

wurde von Dehn und Wilcox [Am. 85, 49—50] erhalten durch Kondenstion von Arsentrichlorid und Isosmylchlorid mittels Natrium in Astiter, wobel im wesentlichen folgende Reaktion vor sich gehit

$$2C_0H_{11}Cl + AnCl_0 + 4N_0 = (C_0H_{11})_0AnCl + 4N_0Cl$$

Durch Destillation im Vakuum resultiert die Verbindung als farbloses, charakteristisch, wenn auch weniger intensiv als Kakodylchlorid rischendes Oal vom Sd. 148° bei 88 mm, 268° unter 750 mm Druck; in den gewühnlichen organischen Lösungsmitteln ist es löslich, unlöslich in Wasser.

8. Sakundare Arsinoxyde und -monosulfide.

Kakodyloxyd, Dimethylarsinoxyd, [(OH₂)₂As]₂O. Diese Substans, von der die Chemis der organischen Aramverbindungen ihren Ausgang genommen hat, bildet den Hauptbestandteil der von Cadet im Jahre 1760 durch Destillieren von Aramtrioxyd mit emigraurem Kalinm bereitsten "rauchenden arsenikalischen Flüssigkeit". Der Mechanismus der Reaktion, die Natur und das Verhalten der Produkts wurde aber erst in den Jahren 1887—1848 durch die klassischen Arbeiten Bunsens aufgeklärt [vgl. insbesondere A. 87, 19 und 57; 42, 14; 46, 1]. Densch verläuft die Bildung des Kakodyloxyds im wesentlichen nach der Gisiohung:

 $40H_000K + As_0 = [(0H_0)_1As_0] + 9K_000_1 + 9C0_1$

Infolge einer Nebenreektion entstaht gleichseitig ein wenig Kakodyl (s. d.) und diese Beimischung bewirkt, daß das rohe Reaktionsprodukt an der Luft raucht und selbstentsündlich ist. Zur Reinigung führt man es durch Destillation mit Queckelberchlorid und Salmaure in reines Kakodylchlorid (s. d.) über; dieses Hefert dam durch Destillation mit Kali das reine Kakodylozyd [Basyer, A. 107, 282] als ein farbloses, in Wasser schwer lösliches Ool von unerträglichem, heftig reizendendem und Uebelkeit hervurrufendem Gerach, das nun en der Luft nicht mahr raught und night mehr selbstautstindlich ist. In erstarrt bei - 25° su Kristallachuppen und eledet bei 120°; spes. Gew. 1,462 bei 15°, Dampfdichte 7.55 enterrechend der Formel [CH_), As].O. — Durch Oxydationsmittel, wie z. B. Queckellberoxyd, geht das Oxyd in Kakodylskure über, ans der es umgekehrt durch Reduktion mit phosphoriger Sture enistahi. Kakodyloxyd reagiert neutzal, verbindet sich jedoch, wie oben bei den Kakodylhalogeniden gezeigt, mit Sinren. Von weiteren Verbindungen seien noch angeführt:

[(OH_a),As]_aO, 2 HgCl_a, entsteht aus den Komponenten (auch bei Verwendung des "rohen" Kakodylonyda). Rhombische Tufaln, Relich in heißem Wasser; gibt, mit starker Sakssture destilliert, Kakodylohlorid, (OH_a),AsCl.

[(OH₂)₂Aa]₃O. PiOl₂ + H₂O, furblose Nadeln, snisteht beim Umkristellisieren des Sakses 2 (OH₂)₂AsOl. PiOl₂ (s. o.) aus kochandem Wasser. \— Durch Umsetzung mis KBr baw. KJ baw. Silbersaksen sind daraus erhalten worden:

[(OH₂)₂As]₂O . PtBr₂ + H₂O: farblose Kristalls; [(OH₂)₂As]₂O . PtJ₂ + H₂O: gelbs, fains Schuppen; [(OH₂)₂As]₂O . Pt(NO₂)₄ + H₂O und [(OH₂)₂As]₂O . PtSO₂ + H₂O. Kakodylaulfid, [(OH₂),As]₂8, wurde von Bunsen beim Destillieren von Kakodylchlorid mit einer Lösung von Berinmsulfhydrat, Be(SH)₂₀ erhalten [A. 87, 16]. He anteicht auch bei der Rinwirkung von Schwefel auf Dimethylarsin [Dehn und Wilcox, Am. 85, 86], sowie bei der Rinwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine währige Lösung von Kakodylsture:

$$2(OH_a)_aA_BO(OH) + 3H_aB = [(OH_a)_aA_B]_aB + B_a + 4H_aO.$$

Es bildet ein widrig nechendes Oel vom Sd. 211°. Mit Schwefel vereinigt es sich leicht sum Disulfid, [(OH₂)₂As]₂S₂ (s. d.), mit Kupferselfid su der Verbindung [(OH₂)₂As]₂S, 8 CuS [Bunson, A. 46, 47].

Dem Kakodyloxyd baw. - sulfid homolog sind:

Dilsos mylarsinoxyd, Isosmyl-kakodyloxyd, [(C₁H₁₁)₄As]₂O. Diese Verbindung dürfte in dem weißen, seifenartigen Körper vorliegen, der sich beim Destillieren des basischen Dilsosmyl-areinehlorids (s. d.) abscheidet [Dehn und Wilcox, Am. 85, 50]; entsteht auch durch Oxydation des Dilsosmylarsins an der Luft [ebenda, fl. 58—54].

Dissemyl-arsinsulfid, [(0,H₁₁),As],8, wird durch Behändeln des entsprechenden Chlorids mit Schwefelwamerstoff erhalten und bildet Kristalle vom Sm. 29-30° [Dehn, Wilcox, Am. 85, 52].

4. Sekundāre Arsintribalogenide.

Kakodyltrichlorid, (CH₂)₂AsCl₂, enistaht aus dem Monochlorid und Ohlor. Zur Darstellung behandelt man Kakodylsture mit Phosphorpeniachlorid [Baeyer, A. 107, 268]:

$$(CH_a)_a\Delta aO(OH) + 9POl_a = (CH_a)_a\Delta aOl_a + 9POOl_a + HOl.$$

Wie schon diese Reaktion vermuten läht, verhält sich die Verbindung wie ein Säurechlorid, sie raucht an der Luft und regeneriert mit Wasser Kakodylskure. Aus Asther kristallisiert Kakodylsklorid in durchsichtigen Säulen; bei 40-50° marfällt es in Chlormethyl und Monomethyl-arsindichlorid (s. d.):

$$(OH_a)_aA_aOI_a \rightarrow OH_aOI + OH_aA_aOI_a$$
.

Disthylarsintrichlorid wurde in Verbindung mit Queckeilbertryd els (C₂H₂)₂AuCl₂. 2 HgO bei der Einwirkung von Sublimes auf Tekratthyldiarsin (a. d.) schalten und bildes ein Kristallpulver [Landolt, A. 92, 869].

Diisos mylevaine hlorid dibromid, (C₂H₁₁)₂As(RBr₂ resultiart durch Bahandeln von Diisos mylevaine hlorid in Asther mit Riberiacher Bromlösung bis zur Gelberbung. Weiße, kristellinische, wie Ohlorschydrat rischende Substans vom Sm. 124—125°, kticht hielich in Aether

und Chloroform, wenig in Bensol. Bildet mit Wasser languam, schneller bei Gegenwart von Ammoniak, Diisonmylarsinshure [Dehn und Wilcox, Am. 85, 51].

Sekundäre Arsinsäuren und die entsprechenden Arsinsulfide.

Kakodylakure, Dimethylarsinskure, (OH₂)₂AsO(OH). Disse Verbindung bildet sich im allgemeinen stets dann, wenn Kakodylverbindungen mit dreiwertigem Arsen der Oxydation unterworfen werden, insbesondere bei der Bahandlung von Kakodyloxyd mit Queck-eilberoxyd [Bunsen, A. 46, 2]. Eine interessante Bildungsweise, die in Parallele zu seisen ist mit der Eintstahung der Monomethylarsin-ekure aus Natziumarsenit und Jodmethyl, lahrte Auger [O. r. 187, 925] kennen; der Vorgang entspricht der Gleichung:

 $CH_0AsO + 2NsOH + CH_0J = (CH_0)_0AsO(ONs) + NsJ + H_0O$ und bedeutst eine Erweiterung der Mayerschen Reaktion (s. d.),

Die Kakodyleiture stellt geruchlose, schiefehombische Säulen dar, die bei 200° schmelzen und in Wasser, wie auch in Alkohol sehr leicht löslich sind. In währiger Lösung resgiert sie gegen Methylorunge neutral; mit Phenolphialein als Indikator titriert, verbraucht sie ein Mol. NaOH [Imbert und Astruc, C. 99, II, 1038]. Sie verhält sich also als einbasische Säure; ihre Neutralisationswärme beträgt 14,09 bis 14,12 Cal. [Imbert, C. r. 129, 1244]. Die Kakodyleiture besitzt jedoch außer ihren sauren auch basische Eigenschaften; so bindet sie starke Säuren unter Bildung saksartiger Verbindungen, gahört also zu den "amphoteren Elektrolyten").

Gegen Oxydationsmittel ist die Stare sehr beständig. [Vgl. La Coste, A. 208, 82.] Mit Beduktionsmitteln bildet sie je nach den Bedingungen Kakodykovyd oder Kakodykolorid (s. d.), was wegen des intensiven Geruchs dieser Kürper zu ihrer Hrkennung dienen kann. [Vgl. Bougault, C. 03, I, 539.] Mit Phosphorpentschlorid entsteht Kakodykrichlorid. In analytischer Besiehung wichtig ist, daß die Kakodykolorie wie such andere sekundäre Arsinskuren im wesentlichen löstiche Salue bilden; so geben sie auch mit Magnesiamischung weder in der Külte noch in der Siedehitse Niederschläge. [Unterschied von der Arsenskure und den primären Arsinskuren.]

Die Kakodylesure ist im Gegenasis zu den Kakodylverhindungen mit dreiwertigem Arsen relativ ungiftig [Bunsen, A. 46, 1; Zeno,

⁷⁾ Hieran sowie zur Frage nach der Reinfillt und der Hater der Kaltodyleitere, ob ein als Pesudospure aufzelleiten im oder zicht, vgl. v. Zawidaki, B. 86, 886; 87, 188, 9869. — Hautsseh, B. 87, 1076; 8705. — Johnston, B. 87, 8665. — Hredig, B. 87, 4140. — P. Th. Muller und Bauer, C. v. 188, 1086.

O. 11, 417; vgl. dagegen Schulz, B. 12, 22]. Diese Higenschaft wurde die Veranlassung, die fiture (ebenso wie Methylausinalure, s. d.) bzw. ihre Selze als Ernatz anorganischer Arsenpriparate in die Therapie einsaführen. So sind denn heute Kakodylature und verschiedene Kakodylatie im Handel und finden z. B. gegen Ankmien und Chlorose medizinische Verwendung. Am wichtigsten ist das kakodylaure Natrium, (CH₂)₂AsO(ONa), SH₂O, ein weißes Kristellpulver, anderst Kelich in Wesser, auch in Alkohol Idelich. [Ausscheidung desselben und Bestimmung der Kakodylature im Harn: Imbert und Badel, C. r. 180, 581; Vitali, C. 01, II, 1212. Toxikologischer Nachweis der Kakodylature: Ganassini, C. 08, I, 787. Nachweis und Bestimmung des Arsens im Natriumkakodylat, Prüfung desselben: Bressanin, C. 11, II, 1965 und 1950].

Hine Kombination and Natrium kakedylat und Extractum cerebri int das "Arsenocerebrin", das gegen Epilepula angewands wird [O. 11, II, 1945].

Ueber weitere Selze der Kakodylature (mit Na, K. J.I., Ag, Ca, Ba, Hg^{II}, Fe^{II}, Fe^{III}, Codein), sowie Vorschriften betreffend ihre Darstellung, Prüfung und therspeutische Anwendung vgl. Siboni, C. 02, I, 744; über das Bariumsals auch Annoni, C. 05, II, 751; ferner Mercke Index.

Kakodylsaures Silber, (OH₂)₂AsO₂Ag, bildst lange, in Wasser sehr leicht lüsliche Nadeln; vereinigt sich mit freier Säure zu (OH₂)₂AsO₂Ag, 2 (OH₂)₂AsO₂H, mit Silbernitrat zu (OH₂)₂AsO₂Ag, AgNO₂; leizteres bildet in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliche Schuppen [Bunsen, A, 46, 12—18].

Die salzartigen Verbindungen der Kakodylsäure mit Säuren entstehen durch direkte Vereinigung der Komponenien. Beschrieben eind: (OH₂),AsO₂H, HOL, in Blättern kristellisierend, wird durch Wasser wieder rückwirte gespelten und zerfällt beim Erhitzen im Salzsturestrem nach der Gleichung:

$$(OH_2)_a \Delta_a O_2 H_1 HO1 + 2 HO1 == (OH_2) \Delta_a OI_4 + OH_2 OI_4 + 2 H_2 O.$$

(CH₂)₂AsO₂H, HBr, sehr unbesitindiger Sirup. Mit Jodynssersioffslure enisteht unter Reduktion Kakodyljodid. Durch Aufläsen von Kakodylsture in starker Finßeiture soll eine in Prismen kristallisierende Verbindung (CH₂)₂AsO₂H, HF + (CH₂)₂AsF₃ resultieren [Bunsen, A. 46, 45]. Ueber Kakodylsimisture und Guajakolkakodylat ("Kakodyliakol"), swei gegen Tuberkulose empfahlene Präparate, vgl. Astruo und Murco, U. 01, I. 927.

Symmetrische Tetrajod-kakodylskure, Bisdijodmethylarsinskure, (CHJ, Aso. OH, which Auger [O. r. 145, 810] (neben Dijodmethylardneflure, s. d.), als er den durch Erhitten von amorphem Arsen mit Jodaform in Benzol (Toluol) resultierenden schwarzen Körper mit Salpetereflure oxydierte:

$$8 \text{ CHJ}_s + 2 \text{ As} = (\text{OHJ}_s)_s \text{ AsJ} + (\text{OHJ}_s) \text{ AsJ}_s.$$

 $(OHJ_a)_aAaJ + 8HNO_a = (OHJ_a)_aAaO_aH + 8NO_a + H_aO_a$

Die Tetrajodkakodyleiture stellt kleine schwafelgelbe Kristalle dar, die in heißem Hisemig löslich, in Wasser nicht löslich sind.

Natriumsals, (OHJ₂), AsO, Na + 6H₂O, große galbliche Tafah, leicht löslich in Wasser.

Kakodyldisulfid, [(CH₂),As],8, enistaht direkt aus dem Monosulfid (a. c.) und Schwefel [Bunsen, A. 46, 16], farner bei Einwirkung hinreichender Schwefelmengen auf Dimethylamin [Dehn und Wilcox, Am. 85, 86]. He kristallisiert in rhombischen Tufaln vom Sm. 50°; bildet mit Metallsalzen thiokakodylsaure Salze (a. d.).

Thickakodylature, (OH₂), AaS(SH) [vgl. Bunsen, 'A. 46, 28]. Die freie Sture ist unbekannt; versucht man sie durch Einwirkung von Schwefelwassensioff auf währige Kakodylaturelösung darzustellen, so erhält man unter Reduktion Kakodylmonosulfid. Dagegen lassen sich ihre Salze, die Thickakodylate, darztallen, wenn man kakodylsaure Salze mit Schwefelwassersioff behandelt:

$$(OH_a)_a A_B O_a M_b + 2 H_a S = (OH_a)_a A_b S_a M_b + 2 H_a O_a$$

Bekannt sind das Blei-, Wismut-, Antimon-, Cupro- und Aurethiokakodylai,

Homologe Dialkylarsinsturen. Disthylarsinsture, Asthylkakodylsture, (C.H.), AsO(OH). Das dam freim Kakodyl homologe Tetratthyldiarsin, [(C.H.), As], (s. d.), gibt bei der Oxydation mit Queckulberoxyd Dikihylarsinsture, vom Sm. cs. 190° [Landolt, A. 92, 865 u.f.]; bildet ein in Wesser sehr leicht, in Alkohol sehwer lösliches saures Berinmsals von der Zossmussessung:

$$[(O_{1}H_{2})_{1}A=O_{2}]_{2}Ba_{1}(O_{1}H_{2})_{2}A=O_{2}H+9H_{2}O.$$

DipropylarsinsEure, n-PropylkakodylaEure, (O,H,),AsO.OH,

farblose, glänzende Blätischen oder Kädelchen vom fim. 128°, het Partheil [B. 81, 596; Ar. 287, 184 u. ff.] aus den Spaltungsprodukten isoliert, die bei der Vakuumdestillation des vermeintlichen "Hazapropyldiarsoniumhydroxyds" (in Wirklichkeit Tekrapropylarsoniumhydroxyd, s. d. sowie "Hazalithyldiarsoniumverbindungen") auftraten.

Diisoamylarsinsaure, (C₂H₁₁),AsO₂H, 2H₂O, enistshi aus dem enisprechenden Ohloriddibromid (a.d.), (C₂H₁₁),AsOBr₂, durch Wasser baw, willriges Ammoniak, einfacher aus dem Monocklorid durch Oxydation mit Brom bei Gegenwart von Wesser; große Schuppen vom Sm. 158—154°, leicht lüslich in Alkohol, wenig in Wasser, nicht lüslich in Acther [Dehn und Wilcox, Am. 85, 59].

6. Sekundëre Arsinverhindungen mit verdoppeltem Arsenatom, Tetraalkyldiarsine, Kakodyle.

Der schlechtweg "Kakodyl" genannte Körper wurde schon oben als Bestandizil der Gade ischen Flüssigkeit erwährt. Im reinen Zustande erhielt Buns en das Kakodyl durch Erhitzen von Kakodylchlorid mit Zink auf 90—100° in einer Kohlensturestmosphäre [A. 87, 1; 42, 14; 46, 1]:

$$2(OH_0)_A AsOI + Zn = [(OH_0)_A As]_a + ZnOI_a.$$

He entstaht auch durch Minwirkung von überschüssigem Natrimahypophosphis auf eine sahsaure Kakodylsturelöung [Auger, C. r. 149, 1185], sowie in geringer Menge aus Methyljodid und Areennstrium [Cahours und Biche, A. 92, 861]. Bunsen glaubte im Kakodyl das Radikal, das in den Kakodylverbindungen die Rolls eines Ellementes spielt, im freien Zustand vor sich su haben. Spätere Untersuchungen haben gezeigt, daß dies nicht der Fall ist; vielmahr kommt dem freien Kakodyl (wie dem Cyan) die verdoppelte Formal:

su, enteprechend der Dampflichte = 7,1. Kakedyl stellt ein farbloses, stark lichtbrechendes, in Wasser wenig lösliches Oel von widrigem Geruch der, das schwerer als Wasser ist, bei 170° siedet und bei — 6° su Kristellen erstarrt; an der Luft sowie in Chlorges entsündet es sich. Treffend charakterisiert es Bunsen als ein "wahres organisches Element"; dementsprechend oxydiert es sich (bei gemäßigtem Luftzutritt) su dem mit Sturen Salze bildenden Oxyd, vereinigt sich direkt mit Schwefel su Suläden, mit den Halogenen su Halodverbindungen. Bemerkenswert ist noch die Einwirkung von Halogenalkyl [Cahoure, A. 122, 206]:

$$[(OH_a)_a Aa]_a + 2OH_a J = (OH_a)_a AaJ + (OH_a)_a AaJ;$$

es entstaht hierbei also neben Kakodyljodid sin quartitres Arsoniumjodid, im Falls der Anwendung von Jodnethyl Tetramethylarsoniumjodid; dis Bildung: desselben war ein Beweis dafür, daß der Kakodylrest sainen Kohlenstoff in Form zweier Methylgruppen enthält.

Dem Kakedyl'h em olog mind; Tetratthyldiarein, "Aethyl-kakedyl" (Amendikhyl); es wurde neben anderen Verbindungen aus Arsennatrium und Aethyljodid erhalten [Landolt, A. 89, 819; vgl. auch A. 92, 865, 869] und ist dem Kakedyl sehr Shulteh, insefern es

anch selbstentstindlich ist und sich direkt mit Seuerstoff, Schwefel und Halogenen verbindet. He ist ebenfalls filterig und siedet bei 185 bis 190°.

Dimethyl-diisosmylkskodyl, (OH₂), As—As(C₂H₁₁)₃, soll durch Einwirkung von Dimethylarda auf Diisosmylarsinchlorid entstehen [Dehn, Am. 40, 198].

III. Die tertiären Arsinverbindungen.

1. Tertiare Arsine.

Trimethylarsin, (OH₂)₂As, läßt sich durch Destillation des Tetramethylarsoniumjodids (s. d.), bzw. dessen Doppelvarbindungen, mit festem Kali darstellen [Cahours, A. 122, 199, 200]:

$$(OH_a)_aAaJ \rightarrow (OH_a)_aAa + OH_aJ.$$

Es entsteht farner in kleiner Menge (Hamptprodukt ist Tetramethylarsoniumjodid) aus Arsennstrium und Methyljodid:

$$AaNa_a + 8OH_aJ = (OH_a)_aAa + 8NaJ$$

[Cahours, Riche, A. 92, 861]; furner ous Arsentrichlorid und Zinkmethyl [Hofmann, J. 1855, 588]:

$$2 \operatorname{AsOl}_{a} + 8 (OH_{a})_{a} \operatorname{Zn} = 2 (OH_{a})_{a} \operatorname{As} + 8 \operatorname{ZnOl}_{a}.$$

Mine bequeme Derstellung mit einer Ausbeute von über 70 % fand Hibbert, indem er das unangenehm su handhabende Zinkmethyl durch Methylmagnesiumjodid ersetzte [B. 89, 161]. Trimethylarsin bildet eine unter 100° siedende Flüssigkeit. He besitzt kaum besische Rigenschaften; charakteristisch ist seine Neigung, durch Aufnahme von Sauerstoff, Schwefel oder Halogenen in die entsprechenden tertikren Arsinverbindungen mit fünfwertigem Arsen übersugehen; mit Jodmethyl versingt es sich leicht zu Tetramethylarsoniumjodid. Mit Queckellberchlorid bildet es die Verbindung (OH_e), As, HgCl_p, die aus heißem Wasser in weißen perlmuttergifinsenden Billitchen kristallisiert [Dehn, Am. 40, 120].

Die Homologen des Trimethylereine entstehen im wesentlichen nach den gleichen Reaktionen, wie des Anfangsglied der Rethe, und seigen alle, wie dieses, die Tendens, sich in Verbindungen mit fünfwertigem Arsen umsuwandeln.

Remolego tartifro Artine. Tabello 9.

Name and Formal	5 d.	Rildungsweiste	Idiarakurangaban
Tribitylarsin (O _p H _{a)_pAs}	140° bel 786 mm	Am Anda, + C.H.J. ans AsOL, and En(C.H.). Durch Destillation von (C.H.).J über KOH	Landols, A. 80, 321, 92, 870. Hofmann, A. 106, 287. Dehn, Am. 40, 119, Oahours und Gal, Zeit- schrift f. Chemie, 1870, 689. Oahours, A. 123, 202
Tripropylamin (U,H,),As	167° bei 90 mm	Durch Dustillation von (O ₂ H ₂) ₄ AaJ, AaJ, über KOH	Cahours, J. 1873, \$19. Dehn, Am. 40, 119
Directhylikthylamia (OH _a) _d (O _a H _a)ės	Tilwig	Ana (CH _a) AaJ und Ea(C _a H _a)	Cahours, A. 199, 219
Dinathyl-propyl- arm-ledhydrat (OH ₂),(O ₂ H ₁)A ₂ , HJ	Yes	HaAr(HD) mrA L ₁ H ₂ O bass	Dehn, Am. 40, 198
Dimethyl-allyl- srein (OH ₂) ₂ (C ₂ H ₂)As	100*	Hadd (H) and LHO haw	Dehn, Wilsox, Am. 85, 20
Methyl-dilthylazzia (OH _a)(C _a H _a) _a As		Ans CH.AsJ. and Se(0,H.).	Cahours, A. 198, 990

2. Tertitre Arsindihalogenide.

Dieselben entsprechen der Formel B.AsX, und entstahen durch direkte Vereinigung von 1 Mol. tertikrem Arein mit 1 Mol. Halogen, such wohl aus den tertikren Areinoxyden, B.AsO, sowie Bulfiden, B.AsO, durch Einwirkung konzentrierter Halogenwasserstoffskuren.

Trimethylarsindibromid, (OH₂), AsBr₂. Bine Etherische Lösung von Trimethylarsin gibt mit überschündigen Brom einen Niederschlag des roten Perbromids, (OH₂), AsBr₄, das durch Behandeln mit Accton in das Dibromid übergeführt werden kann [Hantssch, Hibbert, B. 89, 161 und 40, 1512]. Letzteres ist in Wasser unter weltgehender Hydrolyse [vgl. loc. cit.] leicht löslich.

Trimethylareindijodid, (OH₂), AsJ₂. Entstaht aus (CH₂), As und Jod [Cahours, A. 112, 228] und sarfüllt beim Destillieren nach der Gleichung:

 $(OH_a)_a A a J_a \Rightarrow (OH_a)_a A a J + OH_a J$.

Kakedyliodid

Triathylarsindichlorid, (C.H.), AsCi, wurde von Landolt mar in Spuren erhalten [A. 89, 830]. Durch Einwirkung von Queek-

ailberchlorid auf Tritthylarsin erhielt er eine in Nadeln kristallisierende Verbindung: (C.H.),AsO, (C.H.),Cl., Hg.Cl., [A. 92, 870].

Triathylarsindibromid, (C.H.) AsBr. Enisteht aus den Komponenten (C.H.) As und Br. in alkoholischer Lösung [Landolt, A. 92, 871], ferner durch Behandeln des Triathylarsinsulfids, (C.H.) AsB, mit konsenkrierter Bromwasserstoffsture [Dehn, Am. 38, 186]. Zerfülefliche, schwach gelbliche Kristellmasse [L.] oder fast weiße Nadeln [D.].

Trifthylarsindijodid, (C.H.), AsJ. Aus (C.H.), As und Jod in Asther [Landolt, A. 89, 828]; entsteht ferner bei der Destillation der Verbindung (C.H.), AsJ. AsJ. [Oahours, Riche, A. 92, 865]. He hildet schwefelgelbe Flocken vom Sm. 160° und Sd. 190°, ist leicht löslich in Wasser und Alkahol und gibt mit Kallange das Oxyd (C.H.), AsO.

Dimethyl-allylarsindibromid, (CH₂)₂(C₃H₃)AsRr₂, wird als gelber, flockiger Niederschlag arhalism, wann man die Etherische Lösung des Dimethyl-allylarsins (s. d.) mit Brom versetzt [Dehn, Wilcox, Am. 85, 21].

8. Tertiare Arsinoxyde und sulfide.

Die tertiken Arsine nehmen an der Luft Bauerstoff auf und gehen in die Arsinoxyde R.AsO über; analog vereinigen sie sich mit Schwefel zu den Sulfiden R.AsS, die auch aus den Oxyden durch Schwefelwasserstoff entstahen. Die Oxyde rengisren neutral und sind nur sehr schwach besisch [Hantzsch, Hibbert, B. 40, 1518].

Trimethylarsinoxyd, (OH₂), AsO, wurds von Cahours [A. 112, 280—31] durch Oxydstion des Trimethylarsins als kristallisierbere, sahr surfiisfliche Masse erhalten. Auger [O. r. 187, 297] zeigte, daß man in Hrweiterung der "Meyerschen Beaktion" (s. d.) das Arsen systematisch methylieren kann und dabei stufenweise zu primitren, sakundaren, tartikren Verbindungen gelangt; so erhielt er Trimethylarsinoxyd nach der Gleichung:

 $[(OH_a)_a Aa]_a O + 2 OH_a J + 2 NaOH = 2 (OH_a)_a AaO + 2 NaJ + H_a O.$

Trimethylarsinsulfid, (CH₂), AsS. Die Bildung des Körpers aus (CH₂), As und Schwefel beobschiete Cahours [A. 112, 231]. Zu seiner Darstellung behandelten Hantssch und Hibbert [B. 40, 1515] das Oxyd mit Schwefelwasserstoff. Auch durch Erhitzen von Mathylarsindisulfid entsteht Trimethylarsinsulfid nach der Gleichung:

 $8(OH_a)A_aB_a = (OH_a)_aA_aB + A_aB_a$

[Dehn, Am. 88, 185]. He bildet furbloss Prismen oder gillnunds weiße Nadeln vom Sm. 168* [Hantssch], 174* [Dehn, loc. cit.], 177,5* [Dehn, Wilcox, Am. 85, 87]; löst sich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

547.05

Trimethylarsinsulfid-Jodmethylat, (CH₂), AsS, CH₃J, resultiont durch direktes Zusammenbringen der Komponenten und bildet welße Nadeln (aus Alkohol), die bei ca. 180° unter Zerseisung schmelzen. Für die Konstitution des Körpers kommt eine der beiden Formeln:

$$(OH_s)_s AsS <_J^{OH_s}$$
 oder $(OH_s)_s As <_J^{OH_s}$

in Betracht. Mit Wasser surfallt die Verbindung unter Bildung von Methylmerkapian, CH.SH [Hantzsch, Hibbert, B. 40, 1515].

Tritthyl-arsinoxyd, (C,H_s),AsO, wurde von Landoli [A. 89, 825] bei langumem Verdunsten einer Etherischen Lösung von Tritthyl-arsin an der Luft als fast farblose, ölige, schwach knoblauchartig rischende Flüssigkeit erhalten; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Asther, von neutraler Reaktion. In Salpetersture löst es sich zu einem Nitrat, das auch direkt durch Behandeln von (C,H_s),As mit Salpetersture [D. 1,49] dargestellt werden kann. Vgl. auch Auger, C. r. 189, 509.

Tritthylarsinaulfid, (O.H.), AsB, snietchi nach Landolt [A. 89, 826] and dem Arsin und Schwefelblumen in Aether; ferner nach Dehn [Am. 88, 185] durch Erhitzen von Aethylarsindiaulfid (s. d.) auf 195:

$$8 (C_1H_1)A_2G_2 = (C_2H_1)_AA_2G = A_2B_2.$$

Kleine federartige Kristelle oder weiße Nadeln vom Sm. 119,5°, bei höherer Temperatur sublimierend.

Tripropylarsinoxyd, (C₂H₇)₂AsO. Bei der trockenen Destillation des verneintlichen "Hampropyldiarsoniumhydroxyds" [in Wirklichkeit Teira-n-propylarsoniumhydroxyd, a. d. und "Hamalkyldiarsoniumverbindungen"] erhielt Partheil [Ar. 287, 186 (1899)] ein öliges Destillat, aus dem mit Hilfe von Sublimat die Verbindung (O₂H₇)₂AsO, 2 HgOl₂, weiße Kristellnedeln vom Sm. 60—60,5°, isoliert werden konnte.

Anhang: Die sog. Hexaalkyldiarsoniumverbindungen,

Bei der Einwirkung von Arsenquesksilber¹), As₂Hg₂, auf Jodakyle sollen nach Partheil, Amort und Gronover [B. 81, 596; Ar. 287, 127 u.ff. (1899)] Quecksilberjodiddoppelsalse der sog. Hexaalkyldiarsoniumjodide

entstehen. Aber weder in der Phosphorreihe mit Hilfe von P.Hg. ") noch in der Antimonreihe mittele Sp.Hg. ") ließen sich analoge Reak-

⁷⁾ Veber die Damiellung deselben vgl. Parih eil, B. 81, 594) Ar. 227, 128 (1889).

⁷ Pariheil and van Habren, Ar. 238, 98 [1900].

⁷⁾ Partheil and Manaheim, Ar. \$88, 166 [1905].

tionen ausführen; vielmehr entstanden stete die normalen, tetraalkylierten Phosphonium- bzw. Stiboniumjodide (in Form ihrer
Queckulberjodiddoppelsalze). Dieser Widerspruch veranlaste Mannheim,
in einer eingehenden Untersuchung [A. 841, 182—988] die Frage ernsut
zu prüfen; er kam debei zu dem Schluß, daß auch bei der Rinwirkung
von Amenqueckzilber auf Jodalkyle die normalen tetraalkylierten
Arsoniumjodide entstehen; diese haben die Elteren Autoren in Wehrheit in Händen gehabt, während die Hexaalkyldiarsoniumverbindungen aus der Literatur zu etreichen sind.

[State , Hexnalkyldisreoniumjodid(hydroxyd usw.)* vgl. dahar das entspreshanda Tetraalkyl-arsoniumjodid(hydroxyd usw.).]

IV. Die quartaren Arsinverbindungen, Arsoniumverbindungen.

In den quarteren Arsoniumverbindungen ist die Analogie swischen Arsen und Stickstoff bzw. Phosphor eine vollständige. Das Arsensiom, obwohl in seiner höheren Valenzsinfe von negativem Charakter, wird durch die Beladung mit vier Alkylen zu einem stark elektropositiven einwertigen, den Alkalimetallen vergleichberen Komplex. Seine Haloidenke R. AaHig, von denen die Jodide im allgemeinen am besten kristallisieren, wurden durch Kalilange nicht serlegt. Mit Silbersalzen seizen sie sich unter Abscheidung von Halogensiber zu den Salzen der entsprechenden Sturen um (s. B. Nitzet, Sulfat), mit Silberoxyd liefern sie die freien Basen R. As(OH), Arsoniumhydroxyde genannt. Diese sind dem Kali Ehnlich, reagieren stark alkalisch und ziehen an der Luft Wasser und Kohlensture an. Mit Sturen vereinigen sie sich zu Selzen; von guter Kristallissionsfähigkeit sind meist die — normal zusammengesetzten — Platinehlorid- baw. Goldehlorid-chlorwaaserstoffsauren Salze:

so daß sie sur Abscheidung und Charakterisierung der betreffenden Besen dienen können; in diesem Zusammenhange sind auch die Doppelsalse mit Quecksilberchlorid bzw. -jodid zu nemm. Mit Jod vereinigen sieh die Arsoniumjodide zu Perjodiden:

$$R_t A = J + J_s = R_t A = J_s$$

bei der Destillation über festem Kali sersetsen sich die Arsoniumenke unter Bildung der entsprechenden berbilkren Arsine.

Tetramethylarsonium jodid, (OH.), AaJ, Dieses Sale estataht

stata, wann hinreichende Mangen Jodmethyl auf Arsen oder Arsenlegierungen einwirken. Geht man z. B. vom Arsennatrium aus, so erhält man ohne weiteres (neben wenig Kakodyl und Trimethylarsin) das quartitre Jodid [Cahours, Biche, A. 92, 361]. Hirhitet man feingepulvertes Arsen 1) mit Jodmethyl auf 160—175°, so entsteht die Verhindung (CH_a)₄AsJ, AsJ_a:

$$2 Aa + 4 OH_a J = (OH_a)_A AJ_a$$
.

Analog resultieren bei Verwendung von Arsensink haw. Arsensadmium die Doppelselse:

durch helie kunsenkierts Kalilauge warden alle diese Doppelverbindungen derart gespelten, daß Tetramethylarsonium jodid ungelöst bleibt [Cahours, A. 182, 198—200]. Achnlich Hefert Arsenqueck-silber, As, Hg₂, mit CH₂J bed 120° das Doppelsels (CH₂), AsJ, HgJ₃ yom Sm. 184° [Partheil, B. 81, 596; Ar. 287, 187 (1899); Mannheim, A. 241, 196 und 214]. Man kann farner von Verbindungen ausgehen, die bereits ein oder mehrere Methyle an Arsen gebunden enthalten; so vereinigen sich Methylarsin, CH₂AsH₂, und Jodmethyl beim Hrhitsen zum quaritten Jodid [Dehn, Am. 88, 129]. Kakodyl reagiert mit Jodmethyl ohne Wärmennfuhr nach der Gleichung:

$$[aA_{\epsilon}(AD) + [aA_{\epsilon}(AD)] = [aA_{\epsilon}(AD)]$$

[Cahours, A. 122, 207]. Diese Reaktion dürfte wohl such die Bildung des Tetramethylarsoninmjodide aus Kakodylskure und Jodmethyl bei Gegenwart der (reduzierend wirkenden) unterphosphorigen Skure [Auger, C. r. 142, 1158] erkikren.

Tetra methylarsonium jodid bildet würfelförmige Kristalle (aus Alkahel) oder glänsende Tafeln und beginnt sich bei 170—180° au serseinen; es ist leicht Relich im Wesser und Alkahol, nicht Relich in Asther"). Bei der Destillation über fastem Kall liefert es (abenso wie die Doppelseke mit AsJ₂, ZaJ₂, OdJ₂) Trimethylarein. Mit Jod vereinigt es sich zu dem Perjodid (OH₂), AsJ₂, braune, metallisch glänzende Nadeln.

Tetramethylarsonium-hydroxyd, (CH₂)₄As(OH), wird one dem Jodid und Ellberoxyd exhalten und stellt sehr zerfließliche Kristelltafeln von stark alkalischer Reaktion der [Cahours, A. 92, 861]. Die

⁵⁾ Indohur residut "amorphes" (getüllim) Amen; vgl. Auguz, C. r. 145, 908—811.

[&]quot;) Ueber die physiologische Wirkung vol. Bürgi, O. 07, I, 182.

sus dem chemischen Verhalten erschlossene Analogie der Bese mit den stärksten Alkalihydroxyden konnte auf physikalischem Wege bestätigt werden [Bredig, Z. f. physik, Ch. 12, 801 (1894)].

Tetramethylarsoniumehlorid, (CH₂), AsCl, entsicht aus der Base durch Neutralisation mit Salasture. Bemer obsrakteriniert als dieses Chlorid sind seins Doppelsalse: (CH₂), AsCl, HgCl₂, weiße Nadeln, Sm. 175—176°; [(CH₂), As], PtCl₂, kleine, gelbe Kristalle, die sich oberhalb 250° sersetsen; [(CH₂), As], AuCl₂, gelbe Nadeln, Sm. noch nicht bei 288° [Partheil, B. 31, 596; Ar. 287, 188 (1899); Mannheim, A. 341, 197—198; 215—216].

Tetra methylarsonium bromid, (CH₂), AsBr, wurde aus Kakodyl und Brommethyl neben Kakodylbromid erhalten [Cahours, A. 122, 207]:

 $[(OH_a)_aAa]_a + 2OH_aBr = (OH_a)_aAaBr + (OH_a)_aAaBr.$

Tetra Ethyl-arsonium jodid, (C₂H₂)₄AaJ. Dieses Salz entetaht im allgameinen nach den gleichen Reaktionem, wie die Methylverbindung. So liefert Arsen, bzw. Arsensink, Arsensedmium, beim Erkitzen mit Jod-Sthyl die Doppelverbindungen (C₂H₂)₄AaJ, AaJ₃ bzw. (C₃H₂)₄AaJ, ZnJ₃, (C₂H₃)₄AaJ, OdJ₃, die wieder durch Kochen mit konzentrierter Kalilange zu zerlegen nind [Cahours, Riche, A. 92, 864; 122, 200]. Bei der Destillation über festem Kali geben sie Triëthylarsin [Oshours, A. 128, 202]; letzteres vereinigt sich mit Jodäthyl zu (C₃H₃)₄AaJ [Landolt, A. 89, 881].

Tetralthylareoniumjodid bildet farblose Prismen (ans Alkohol), die sich bei ca. 160° an assestaen beginnen. Mit Quecksilberjodid bildet es das Doppelsels (C₂H₂)₄AsJ, HgJ₃ vom Sm. 112°, das auch direkt durch Erhitsen von Arsenquecksilber, As₄Hg₃₁ mit Jodäthyl auf 180° erhalten wird [Partheil, B. 81, 596; Ar. 287, 189 (1899); Mannheim, A. 841, 198 und 209].

Tetralthyl-arsoniumperjodid, (C₂H₂)₄AsJ₃, ans (C₂H₂)₄AsJ und Jod in Alkohol, hranns Nadeln [Oshonra, A. 182, 215; Jörgensen, J. pr. [2], 8, 886].

Tetrasthylarsoniumhydroxyd, (C.H.,),As(OH), aus dem Jodid und Silberoxyd, hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösung als weife, stark alkalisch resgierende, Wasser und Kohlensture anziehende Masse [Landolt].

Tetrathylarsonium chlorid, $(C_0H_0)_4$ As $\Omega + 4H_0O$, durch Neutralization der Base mit HOl, sufficilisch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Asther [Landolt, A. 89, 888]. — [(C_0H_0)_4As $]_2$ Pt O_{10} kleine orangegelbe Kristalle, Sm. 224 unter Zersetzung; $(C_0H_0)_4$ As O_{11} Au O_{12} .

⁹ Pharmalulogieshe Wirkung: Gorinija, C. 00, II, 1148. Bertheim: Handlech der ergeziethen Americanischen

subbne gelbe Nadeln, Sm. 171°; (C,H₂), AsCl, HgCl, kleine weiße Nadeln vom Sm. 189° [Landolt, A. 92, 871; Partheil, B. 81, 596; Ar. 287, 189 (1899); Mannheim, A. 841, 199.—200; 213—214].

Tetrasthyl-arsoniumbromid, (C₁H₂), AsBr, ans der Base und Bromwamenstoffikure exhibition, ist zerfließlich, leicht löslich in Wasser und Alkohol [Landolt, A. 92, 871].

He wurde famer sue dem Jodid durch Umsetzung mit Silbersulfat bei Gegenwart von Schwefelsture ein saures Sulfat (C,H,), AsHSO, erhalten [Landelt]. Ueber Doppelsules (C,H,), AsHIg, 2 BiHlg, vgl. Jörgensen, J. pr. [2] 3, 840, 842, 874.

-Bromathyl-triathyl-arsoniumbromid,

(OH, Br. OH,)(O,H,),AsBr,

entsteht durch Digerieren von Trikthylarein mit Asthylenbromid bei 50° und ist die Muttersubstans der Acthylenbezatthyl-diarsonium (-arsammonium, -phospharsonium-)-Verbindungen (s. d.). Is ist Kufferst löslich in Wesser, leicht in heißem, wenig in kaltem Alkohol. Beim Behandeln mit Ohlorailber wird nur des ionisierte Brom ausgetauscht unter Rildung des Sahes:

$(O_1H_1B_1)(O_1H_1)_1A_1O_1$

des als Platinchloriddoppelsels isoliers werden kann. Läst man aber Silberoxyd sinwirken, so wird gleichneitig HBr abgespalten¹) und es entsteht

Vinyl-trikkhylarsoniumhydroxyd, (C₂H₂)(C₂H₂)₂As.OH; dáram durch Neutralisation mit Salanture und Zusatz von Platinchlorid das Sala [(C₂H₂)(C₃H₂)₂As]₂PtCl₃, ziemlich lösliche Oktaeder. Weniger löslich ist das Goldehloriddoppalasis [(C₃H₂)(C₃H₃)₂As]AuCl₃ [Hofmann, A. Spl. 1, 811—818 (1861/62)].

Tetra-n-propylarsonium jodid, (C,H₁),AsJ, list sich aus n-Propyljodid und Arsen (auch Arsensink, Arsennatzium) in analoger Weise wie die Mathyl- und Acthylverbindung bereiten [Cahours, C. r. 76, 752; Mannheim, A. 841, 200] und bildet weiße Nadoln, die sich bei en 150° su zersetzen beginnen und in Wasser und Alkohol leicht, in Asther nicht löulich sind. Versinigt sich mit Queckeilberjodid zu dem Doppelsels (C,H₁),AsJ, HgJ₂, Sm. 120°, das auch direkt aus As,Hg, und n-Propyljodid bei 180° erhalten wird und mit frisch gefälltem Chlorailber sich zu dem Salz (O,H₁),AsJ, HgOl, umsetzt [Partheil, B. 81, 597; Ar. 287, 181—182; Mannheim, A. 841, 200 und 216—218].

Tetra-n-propylarsonium hydroxyd, (QH₁),As.OH, ans dem Jodid oder dem Queckelberdoppeljodid mit Hilberoxyd, wurde noch nicht

[&]quot;) Im Gegenetic bieres wird in der Phosphorreihe Br durch Hydroxyl erseins miter Hildung der Oxabbylbase (OH_OR_OH_OH_As_OH,

in reinem Zustande erhalten. Bei der trockenen Destillation bildet es Tripropyl-arsinoxyd, (C,H,),AsO, und anscheinend Dipropylarsin, das sich leicht zu Propylkakodylsäure oxydiert [Partheil, Ar. 287, 188—184 (1899)].

Tetra-n-propylarsoniumchlorid, (C₂H₇), AsCl, enistable durch Neutralization der Base mit Salzature. (C₂H₇), AsCl, HgCl, weiße Nadeln vom Sm. 169°; [(C₂H₇), As], PtCl₂, kleine gulbrote Kristalle, Sm. 189°. (C₃H₇), AsCl, AuCl₂, Nadelchen, Sm. 127° [Partheil, loc. cit.; Mannheim, A. 341, 201].

Tetra-isopropylarsoniumjodid, (C₂H₇)₄AsJ, läät sich wie die Normalpropylverbindung durch Erhitzen von Arsen mit Isopropyljodid darstellen und bildet Nadaln, die sich bei 150° su serseisen beginnen. Das Doppelsals (C₂H₇)₄AsJ, HgJ₈ entsteht aus den Komponenten oder direkt aus Arsenquecksilber und Isopropyljodid und schmikt bei 114° [Partheil, B. 81, 597; Ar. 287, 140; Mannheim, A. 841, 202—204; 219—221].

Tetra-isopropylarsoniumehlorid, (C₂H₇)₄AsOl, aus der Base mit Salzature, bildet zerfließliche Nadeln. (C₂H₇)₄AsOl, HgOl₂, Nadeln vom Sm. 171°; [(C₂H₇)₄As]₂PtOl₄, beginnt zich bei 211° zu zerzetzen. [(C₂H₇)₄As]AuOl₄, feine verfliste Nadeln, Sm. 186—188° [Partheil, Mannheim, loc. cit.].

Allyl-arsoniumverbindungen [Partheil, Ar. 987, 141 his 148; Mannheim, A. 841, 928—225]. Das Allyljodid resgistt mit-Arsonquecksiber schon bei Wasserbadtemperatur sahr gistt unter Bildung von Tetraallylarsoniumjodid-Quecksiberjodid.

(OH,), AsJ, HgJ,

gelbe Blättichen oder Tafeln, schwer löslich in Alkohol, viel leichter in Accton, Sm. 74°. Setzt sich mit friech gefälltem Chlorafiber um zu dem Selz (C.H.). AsJ, HgCl., Sm. 72,5°.

Andere Allylarsoniumverbindungen, wie die freie Bese, das Chlorid und dessen Doppelealse, konnten bisher nur in öliger Form erhalten werden.

Tetra-n-butylarsonium jodid, (O₄H₂)₄AsJ, entsishi analog den niederen Homologen aus Arsen und n-Butyljodid bei 170—180°; kleine Nadaln, die sich bei 145—150° unter Färbung zu zersetzen beginnen. Das Doppelsals (O₄H₂)₄AsJ, HgJ₃ entstaht außer aus den Komponenten auch bei der Einwirkung von n-Butyljodid auf Arsenqueck-silber; es bildet gelbe Nadaln vom Sm. 109° [Partheil, B. 81, 597; Ar. 287, 141; Mannheim, A. 841, 204 und 221].

Tetra-n-butylarsonium ohlorid, $(C_4H_9)_4$ AsCl, am der Base und Salmäure, farblese hygrockopindia Kristalle. — $(C_4H_9)_4$ AsCl, HgCl₂, ölige Troufen, beim Verdunsten der alkoholischen Lösung strahlig-kristallizische

Weitere Arsoniumverbindungen.

Tabelle &

المستدرسات المسروي			
Name and Fermal	8=.	Bildmgreeken	Literaturangahan
Trimethyl-tihyl- smortumjodid (OE-L-(O _E L)And	800—880°	Durch Britinen von (C ₂ H ₂)&eH ₂ mis übernekfinigene Jod- methyl	Dehn, Am. 32, 145
Trimethyl-allyl- execute udodid (OH_L(O,H_L)AsJ	1	Durch Verninigung von (CH_1/C,H_1)As mis Jodnahyl	Dehn und Wilcox, Am. 85, 21
Dinethyl-dikihyl- szsoziawjedid (OH ₂)_(O ₁ H ₂)_AsJ	1	Ans Kakodyl und Jod- methyl bei gewilmlicher Temperatur	Caheurs, A. 99, 868; A. 182, 209
do. Perjodid (OH _a) ₂ (O ₂ H _a) ₂ A=J ₄	-	Ame (CHL) (CHL) and I	Oshours, A. 99, 269; A. 199, 916
Dimethyl-dikih yl- amorium browld (OH_)_(O,H_)_Asibr	-	Ans Kakadyi und Brum- Likyi bei gewühnlicher Temperatur	A. 92, 868; A. 189, 900
Dimethyl-dikihyl- arsoniumshiorid (OH_)_(O,H_)_AsOl	1	Ams Kalendyl und Caler- Sthyl bel 180°	Moenda
Dimethyl-dikihyl- areonismbydroxyd (OH_)_(C,H_)_As . OH	-	Ann (OH,) (OH,) Androder (OH,) (OH,) Androder (OH,) (OH,) Androder	Etenda .
Dinathyl-di-n- propyl-aromium- jodid (OH,J,O,H,),AaJ	-	Aus Kakodyl und n-Propyl- jodid bei 140°	Dehn, Am. 40, 184
Directly I-diso- propyl-area (un- joild (OH ₂) (O ₁ H ₂) Au	Obachello MBO*	Am Dimethylamin, (OH ₂) ₂ AaH, und Impropyl- jodid	Dehn, Am. 85, 19
Dimethyl-diallyl- accentemfodid (OH ₂) ₂ (O ₂ H ₂) ₂ Å al	-	Am Kalmdyl and Callely am (OH), AsH and Callel	Cahdurs, A. 192, 21 8 Dohn, Am. 85, 90
Dimethyl-diinobulgi- armoniumjodia (OH ₂) ₄ (O ₂ H ₂) ₄ AaJ	1889	Aus (OH,), AuH and Inc- buighold	Dehn, Am. 25, 18-

Name and Formal	Bas.	Bildengsweisen	Literaturangaban
Dimethyl-dilecemyl- arsonium jodid (CH ₂) ₄ (C ₁ H ₁₁) ₂ AnJ	-	Ans Kakedyl und Isonmyl- jedid	Oshours, A. 92, 204; A. 192, 919
Dimethyl-dimenyl- armulumbromid (OH _a) ₂ (O ₅ H ₁₂) ₂ AaBr	_	Ans Kakodyl und Isosmyl- bromid	Oshours, A. 199, 919
Dimethyl-dicetyl- armenium jodid (OH _a) ₆ (O ₁₀ H _a) ₅ &aJ	56°	Ans Dimethylands, (CH,),AsH, and Carrifodid, C,,H,,	Dehn, Wilcox, Am. 85, 19
Dimethyl-propyl- icounyl-arton(no- jodid (OH _a) ₂ (O ₂ H ₁)(O ₂ H ₁₁)AaJ	1	Ans (CH ₂) ₄ (C ₂ H ₂)As und Isonmytjodid bei 190°	Dehn, Am. 40, 198
Mathyl-irflithyl- aracnium jodid (OH _a)(O _P H _a),AaJ	1	Ans Methylamin, OH,AsH, und Jodinyl	Dekn, Am. 23, 190
Askyl-kd-a-propyl- amoutum jodid (O ₂ H ₂)(O ₂ H ₇) ₂ AaJ	287° Tain Zara	Am Asthylemin, C ₂ H ₄ AnH ₃ , and Bormalpropyljodid	Dehn, Am. 40, 118
Asthyl-triimpropyl- arsonium jodid (O,H _a)(O,H ₂),AaJ	-	Ans C.H.AsH. und Isopropyljedid	Dehn, Am. 40, 119
Achyl-trilecomyl- amorium jodid (O ₂ H _a)(O ₂ H ₁) ₂ AnJ	Ober- halb 950°	Ans C.H.AsH. and Isonayijodid	Dehn, Am. 88, 148
Di-n-propyl-disp- smyl-arsomlumjodid (O ₂ H ₁) ₂ (O ₂ H ₁₁) ₂ AnJ	-	Am Discountylerein, (C.H ₁₁),AsH, und n-Prepyl- jodid bei 180°	Dehu, Am. 40, 198

Asthylenhernathyl-diarsonium-Verbindungen, Arsammonium- und Phospharsonium-Verbindungen,

Aethylenhexalthyl-diarsoniumbromid enisieht durch direkte Addition von Trilithylarein an e-Bromathyl-trilithylareoniumbromid (s. d.) bei 150°:

Mit Silberoxyd bildet des Disrechiumbromid die Diargoniumbase: $(O_aH_a)_aA_a$. OH_a . OH_a . A_a . $(O_aH_a)_a$

aus der weitere Salze erhalten werden können, z. B. das Chloroplatinst [(C₂H₂), As—OH₂.]₂PtOl₄, blafigelber Niederschlag, sehwer löslich in Wasser, sowie das Chloraurat [(C₂H₂), As. OH₂.]₃, 2 AuOl₄, galb, kristallinisch [Hofmann, A. Spl. 1, 816, 1861/62].

Last men auf des e-Brombhyltrikthylersoninmbromid Ammoniak bei 100° einwirken, so erhält men Aethylentrikthyl-arsammoniumbromid nach der Gleichung:

$$(O_0H_0)_0A_0$$
, OH_0 , OH_0 , $Br + NH_0 = (O_0H_0)_0A_0$, OH_0 , OH_0 , NH_0
 Br

Hieraus entstaht mit Silberoxyd die Arsammoniumbase, charakterisierbar als Ohloroplatinat [(C,H_s),As.C,H₄.NH₂]PtCl₂, Nadeln aus heißer Saksalure, oder als Ohloraurat [(C,H_s),As.C,H₄.NH₂] 2 AuCl₄, gelbe Blätter [Hofmann, A. Spl. 1, 818 (1861/62)].

Mudlich vereinigen eich e-Bromathyl-triathylphosphoniumbromid 1) und Triathylarein bei 100° zu Acthylenhexaathyl-phospharsoniumbromid:

$$(O_nH_n)_nP$$
, OH_n , OH_nB_nP + $An(O_nH_n)_n = (O_nH_n)_nP$, OH_n , OH_n , $An(O_nH_n)_n$
 B_nP B_nP

Leisteres gibt mit Bilberuryd in der Kälte die freie Base, während in der Hitze Zersetzung eintritt nach der Gleichung:

$$(C_1H_2)_2P.OH_2.OH_3.A_3.(C_1H_2)_4 = (C_1H_2)_2P.OH_3.OH_3OH + (C_1H_2)A_3.$$
OH
OH
OH
OH

Ozithyl-trilibylphosphoziwalnydronyd

Beim Kouirelinieren mit Sturen erhält man aus der Phosphareoniumbase die entsprechenden Selse, z. B. Chlorid und Jodid, die in Nadeln kristellizieren und leicht Doppelealse bilden; Ohkroplatinat,

$$[(O_{\mu}H_{\mu})_{\mu}P.O_{\mu}H_{\mu}.\Delta_{\mu}(O_{\mu}H_{\mu})_{\mu}]P_{\nu}O_{\mu},$$

kristellisiert aus Selasture in orangeroism triklinen Prismen [Hofmann, A. Spl. 1, 806 (1861/62)].

V. Quintare Arsinverbindungen.

In dieser Reihe ist bisher nur das Pentamethylarein, (CH₂),As, bekanni. Cahours schielt es bei der Binwirkung von Zinkmethyl saf Tetramethylarsoniumjodid:

$$2(OH_2)_4\Delta_4J + (OH_2)_4Z_2 = 2(OH_2)_4\Delta_4 + Z_2J_2$$

⁷⁾ Erhältlich son Tribitylphophin, (U.H.),P, und überschlesigen Asthylenbranid bei gewühnlicher Tempenier [Hofmann, A. Spl. 1, 154].

jedoch nur in kleiner Menge. Hauptprodukt der Reaktion war Trimethylarein, von dem die schwerer flüchtige, ebenfalls flümige Pentaverbindung
durch Raktifikation getrennt wurde. Die gezinge Ausbeute wird verurmeht durch die Unbeständigkeit des Pentamethylareins, die es mit
analog susammengesetzten Körpern teilt¹). Beweisend für seine Konstitution ist sein Verhalten gegen Jod, bzw. Salzature, wobei Tetramethylarsoniumjodid, bzw. -ohlorid regeneriert wird:

$$\begin{aligned} &(OH_a)_aAa + J_a = (OH_a)_aAaJ + OH_aJ, \\ &(OH_a)_aAa + HOI = (OH_a)_aAaOI + OH_a \end{aligned}$$

[A. 122, 887—889].

 ⁷⁾ Vgl. a. B. die Hickienistens des AsCi, sowie den leichten Zerfall des Methylaministrachloride.

Zweiter Teil.

Arsinverbindungen der aromatischen Reihe.

Auch hier möge, wie bei der Festveile und auf Grund des gleichen Schemas (vgl. "erster Teil") der Beschreibung der einzelnen Gruppen vorangehen eine

Zusammenstellung von Synthesen aromatischer Arsinverbindungen.

- A. Direkte Synthesen, ausgehand von anorganisch gebundenem Arson.
- I. Primare Verbindungen.
- a) Primire Chloramine können durch Einwirkung von Arsentriehlorid auf Queeksilberdiaryl erhalten werden;

$$2 \text{ AsOl}_2 + (O_2 H_2)_2 \text{Hg} = 2 O_2 H_2 \text{ AsOl}_2 + \text{HgOl}_2$$

b) Dialkylierte Basen, deren Parestellung som Stickstoff unbeseintist, geben mit Arsentrichlorid die Ohlorhydrate der enisprechendeza Chloraraine:

$$(OH_a)_aN \cdot O_aH_a + A_aOI_a = HOI_a \cdot (OH_a)_aN \cdot O_aH_aA_aOI_a$$

o) Beim Verschinelsen von primitren Aminen mit Arsenskure tribts der Arsenskurerest in die Parentellung som Sticknioff, so daß p-Amino-eryl-arsinekuren gehildet werden. Ist die Parentellung beseist, so erfolgt entweder keine derartige Arsenterung, oder es entstehen o-Amino-erylarsinekuren:

$$NH_0 \cdot G_0H_0 + A_0O_0H_0 = NH_0 \cdot G_0H_1 \cdot A_0O_0H_0 + H_0O_0H_0$$

d) Auch manche anders Körper wie Phenole, gewisse Indole, z. B. c-Methylindol, lassen sich armenieren:

$$C_{9}H_{4}N + A_{8}O_{4}H_{6} = (C_{9}H_{4}N)A_{9}O_{8}H_{6} + H_{6}O.$$
 $OH.C_{4}H_{6} + A_{9}O_{4}H_{6} = OH.C_{4}H_{4}.A_{9}O_{6}H_{6} + H_{6}O.$

e) Bei der Einwirkung von arseniger Säure bew. deren Salsern auf Diesoverbindungen wird die Diesogruppe durch Arsen erseist derert, daß primäre Arsinsäuren enistehen:

 $RN=NX + As(OH)_s = RAsO(OH)_s + N_s + HX.$

II. Sekundare Verbindungen.

Beim Verschmelten von primären Aminen mit Amensture werden, neben primären Amino-arylarsineturen, sekundäre (p.p'-)Diaminodiarylarsineturen erhalten:

$$2 \text{ NH}_{a} \cdot C_{a}H_{a} + \Delta a C_{a}H_{a} = (\text{NH}_{a} \cdot C_{a}H_{a})_{a}\Delta a C(\text{OH}) + 2 H_{a}C_{a}$$

III. Tertitre Verbindungen.

a) Tertilire Areine enistaten durch Binwirkung von Natrium auf ein Gemisch aus Arestrichlorid und Halogenaryl;

$$8 C_0 H_0 Br + As Cl_0 + 6 Na \Rightarrow (C_0 H_0)_0 As + 8 Na Cl + 8 Na Br.$$

b) Ashnlish wis unter a) reagiert Arsentrichlorid mit Phonyl-magnesiumbromid:

$$8 C_a H_a Mg Br + As Cl_a = (C_a H_a)_a As + 8 Mg Br CL$$

- B. Uebergangerealitionen zwischen Verbindungen mit gleichez 1)

 Radikalziffer:
 - L Ohne Valenswechsel des Arsenstoms,
 - a) Breatz von Halogen durch Sancretoff baw. Hydroxyl:
- 1. Primire und sekundire Halogenarsine geben mit Alkalien die enisprechenden Oxyde;

$$RAsOl_2 + 2 NaOH = RAsO + 2 NaOl + H_0O.$$

 $2 R_0 AsOl + 2 NaOH = [R_0 As]_0 + 2 NaOl + H_0O.$

2. Die primitren Arsintetra- und -oxyhalogenide, sowie die sekundiren Arsintrihalogenide geben mit Wesser die entsprechenden Arsinziuren:

$$BA_0Ol_4 + 8H_0O = BA_0O(OH)_2 + 4HOL$$

 $RA_0Ol_3 + 9H_0O = BA_0O(OH)_3 + 9HOL$
 $R_0A_0Ol_3 + 9H_0O = B_0A_0O(OH) + 8HOL$

8. Die tertiliren Arsindihalogenide geben mit Wasser im allgemeinen Oxyhalogenide, mit Alkali die entsprechenden Hydroxyde (oder Oxyde):

$$R_a \Delta s C I_a + R_a C = R_a \Delta s (OH) C I_a + HC I_a$$

 $R_a \Delta s C I_a + 2 N s O H = R_a \Delta s (OH)_a + 2 N s C I_a$

 Die quartifren Arsoniumhalogenide geben mit feuchtem Silberoxyd die entsprechenden Arsoniumhydroxyde:

$$R_{a}A_{b}J + A_{d}OH = R_{a}A_{b}OH + A_{d}J$$

- b) Breets von Seneratoff durch Halogen.
- Die primitren und sekundiren Arsinoxyde geben mit Halogenwassersioffsäuren die entsprechenden Halogenarsine:

⁷ D. h. disjunige Annahl Radikule, die auf ein Ameratum kommun, bielbt die kieleke.

$$BAsO + 2HHig \approx BAsHig_s + H_sO.$$

 $[B_sAs]_sO + 2HOi \approx 2B_sAsOi + H_sO.$

2. Die quaritren Arsoniumhydroxyde werden durch Halogenwasserstoffsturen in die entsprechenden Arsoniumhalogenide übergeführt:

 $R_a \Delta s(OH) + HHig = R_a \Delta sHig + H_sO.$

c) Brants von Halogen oder Sauerstoff durch Schwefel.

1. Primtre und sekundire Halogenarsine baw. Arsinoxyde gehan durch Schwefel wasserstoff in die entsprechenden Sulfide über:

 $RA_{0}C_{1} + H_{1}S = RA_{0}S + H_{1}O.$ $RA_{0}O + H_{2}S = RA_{0}S + H_{2}O.$ $RA_{1}O + H_{2}S = RA_{0}S + H_{2}O.$

2. Die primären und sekundären Arsinsäuren geben mit Behwefelwasserspoff enisprechende (höhere) Bulfide:

 $RA_{1}O_{1}H_{1} + 2H_{2}S = RA_{2}S_{1} + 3H_{2}O_{1}$ $R_{1}A_{2}O_{1}OM_{2} + 2H_{2}S = R_{1}A_{2}S_{1}M_{2} + 2H_{2}O_{2}$

8. Die tertikren Arsinoxyhalogenide, -hydroxyde und -oxyde können mis Schwefelwasserstoff Sulfide geben:

 $R_{a}A_{a}(OH)OI + H_{a}S = B_{a}A_{a}S + H_{a}O + HOL$ $R_{a}A_{a}(OH)_{a} + H_{a}S = R_{a}A_{a}S + 2H_{a}O.$

d) Radikalverdooplung.

1. Prim Bre Arsino zyde lasen sich zu Arsenoverbindungen, sekund Bre Arsino zyde zu Tetra zyl-diarsinen (Arykakodylen) reduzieren:

$$8RA_{0} + 8H_{0} = RA_{0} : A_{0}R + 9H_{0}O.$$

$$[R_{0}A_{0}]_{0} + H_{0} = R_{0}A_{0} - A_{0}R_{0} + H_{0}O.$$

2. Primere Arsine kondensieren sich mit primeren Arsinoxyden oder Chlorersinen zu Arsenoverbindungen.

$$RAaH_0 + OAaR = RAa: AaR + H_0O.$$
 $RAaH_0 + OI_0AaR = RAa: AaR + 9 HOL$

II. Uebergangeresktionen swischen Verbindungen mit gleicher Hadikalsiffer, mit Valenzwechsel des Arsenatoms, und swar:

a) Unter Usbergung des Arsenstoms vom dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand.

1. Anlagarung von Halogen an die primären und sekundären Halogensmine (Aminoxyde), sowie an die tertiären Arsine:

$$RAsCl_1 + Cl_2 = RAsCl_2$$

 $R_2AsCl_1 + Cl_3 = R_2AsCl_3$
 $R_2As + Rlg_3 = R_2AsRlg_3$

 Ozydation der primären und sekundären Arsine, Halogenarsine, Arsinoxyde, Arseno- und Kakodylverbindungen zu den entsprechenden Arsinsäuren:

> $RAsO + O + H_0O = RAsO_0H_0$. $RAs : AsR + 2O_0 + 2H_0O = 2RAsO_0H_0$. $R_0AsO + 2H_0O + OL_0 = R_0AsO \cdot OH + 2HO$.

8. Anlagerung von Saneratoff oder Schwefel an die tertitren Arsine:

 $R_aAs + O = R_aAsO$. $R_aAs + S = R_aAsS$.

4. Anlagurung von Schwefel an (niedere) Sulfide:

 $BAsS + Na_sS + S = RAsS_Na_s$

b) Mis Usbergung des Arsennkoms vom fünfwertigen in den dreiwertigen Zustand:

Beduktion der primtren und sekundlien Areinsturen:

1. Zu Arsinen (mittels namisrenden H):

 $BAsO_3H_2 + 8H_3 = BAsH_3 + 8H_3O.$ $(O_2H_2)_2AsO.OH + 8H_2 = (O_2H_2)_2AsH + 8H_3O.$

2. Zu Halogenarsinen, Arsinoxyden, Arseno-bzw. Kako-dylverbindungen:

 $RA_{2}O_{2}H_{1} + 4HJ = RA_{2}J_{2} + 8H_{2}O + J_{2}.$ $RA_{2}O_{2}H_{2} + H_{3} = RA_{2}O + 2H_{2}O.$ $RA_{2}O(OH)_{3} + 4H_{3} = RA_{3}: A_{2}R + 6H_{2}O.$ $RA_{3}O(OH)_{3} + 8H_{4} = R_{4}A_{3} - A_{5}R_{4} + 4H_{5}O.$

8. Gleichzeitige Reduktion und Schwefelung einer Arsinshure:

RAsO(OH), +2 H_S = RAsS + S + 8 H_0.

4. Reduktion tertifier Arsinoxyde su tertifien Arsinen:

B_AsO + H_ = R_As + H_0.

C. Uebergangsreaktionen swischen Verhindungen mit ungleicher Rectivalsiffer:

I. Ueberführung radikalärmerer in radikalreiehere Ver-

bindangen:

a) Uebergang eines primären Arsins in eine quartare Arsoniumverbindung durch Einwirkung von Halogenalkyl:

 $O_{H_0}A_0H_0 + 8OH_0J = O_0H_0OH_0$, $A_0J + 9HJ$.

b) Usberführung eines primär en Chlorersins in ein sekundäres durch Behandein mit Queckelberdiaryl:

2 RAsOL + (E'), Hg == 2 RR'AsOI + HgOL.

o) Usbergang eines primaren Chlorarains in ein tertiares Arein durch Hinwirkung von Halogenaryl und Natrium:

$$BAsCl_a + 2B'Br + 4Ns = B(B')_aAs + 2NsCl + 2NsBr.$$

d) Primere und sekundere Halogenarsine geben mit Zinkalkylen (Magnesiumhalogenalkylen) tertiere (fettaromatische) Arsine:

$$RAsOl_1 + Zn(R)_2 = R(R)_2As + ZnOl_2$$

 $2R_2AsOl + Zn(R)_2 = 2R_2R'As + ZnOl_2$

e) Tertiüre Arsine versinigen sich mit Halogenslkylen zu quartüren Arsoniumhalogeniden:

$$R_aAa + R'J = R_aR'AaJ.$$

II. Ueberführung radikalreicherer in radikalarmere Verbindungen.

a) Uebergang quarturer Amoniumverbindungen in tertitre Arsine:

$$R_aR'AaJ \rightarrow R_aAa + R'J.$$

 $R_aR'Aa.OH \rightarrow R_aAa + R'.OH.$

b) Usbergang eines tertiären Arsindihalogenids in ein sekundäres Halogenarsin:

$$R_{a}R'A_{b}Cl_{a} \Rightarrow R_{a}A_{b}Cl + R'Cl$$

e) Usbergang eines sekundhren Arsintrichlorids in ein primhres Chlorarsin:

$$(0_aH_a)_aAaOl_a \rightarrow O_aH_aAaOl_a + O_aH_aOl$$

d) Tertiure aromatische Arsine können durch Erhitzen mit Arsentrieblorid auf höhere Temperatur in primure Chlorarsine verwandelt werden:

R.As + 2 AsOl. = 8 RAsOl.

Vergleicht man die Synthesen al ip hat ischer und aromatischer Arsinverbindungen mitzinander, so ergibt sich, daß die Uebergangsreaktionen in beiden Beihen vielfach die gleichen sind. Hier ist jedoch ein sehr wichtiger Zusatz zu machen, ohne welchen die obige Zusammenstellung ein unrichtiges Bild ergeben würde. Im Gegensetz zur aliphatischen tretzn in der aromatischen Beihe die kernsynthetischen Beaktionen, die in der gegebenen Uebersicht nicht berücksichtigt werden konnten, in ihre Bechte. Die außerordentliche Bereicherung, die das Material namentlich der primären aromatischen Verbindungen in der neuesten "biologischen" Periode der Arsenchemie erfahren hab, ist zu einem graßen Teil der Anwendung der Kernsynthese, also der Binführung und Umformung von Substituenten im Benzolkern, zu verdanken. Hiervon wird unten noch öffers die Rede sein (vgl. "primäre Arsinäturen mit aubstituiertem Kohlenwasserstoffrest").

I. Die primären Arsinverbindungen.

1. Primare Arrine.

a) Mit Kohlen wasserstoffrest

Durch energische Reduktion der primitren Arsinelluren (s. d.) mit nassisrendem Wasserstoff gelangt man zu den entsprechenden primitren Arsinen. Diese sind susgessichtnet durch große Veränderlichkeit, insbesondere sind sie kußeret oxydabel; sie besitzen ferner keine basischen Bigwaschaften.

Phenylarsin, C.H.AsH., wird durch Reduktion von Phenylarsine Eure mit amalgamiertem Zinkstanb und Salssaure und Extrahieren mit Asther bereitet [Palmer, Dehn, B. 84, 8598] 1):

$$C_{a}H_{a}A_{a}O_{a}H_{a} + 8H_{a} = C_{a}H_{a}A_{a}H_{a} + 8H_{a}O_{a}$$

He stellt ein durchsichtiges, sehr sierk lichtbrechendes Oal von eigentümlichem, etwas an Phenylisonikril erinnemdem Garuch dar; Sd. 148°. An der Luft oxydiert es sich zu einem fasten, galben Körper, wahrscheinlich Arsenobensol, C.H.As=As.C.H., (s. d.); Salpetereihre oxydiert es zu Phenylarsinellure. Beim Hrhitzen mit Jodalkylen liefert Phenylarsin Phenyltrialkylarsoniumjodide [Dehn, Am. 38, 147], während es, für sich allein über 800° erhitzt, in Triphenylarsin, Arsen und Wasserstoff zerfällt [Dehn, Am. 40, 117]:

$$8 C_a H_a A a H_a = (C_a H_a)_a A a + 2 A a + 8 H_a$$

Bensylarsin, C₂H₆. CH₆. AsH₂, emistaht analog durch Reduktion von Bensylarsinskure mit Zinkstanb und Salasture; gelbliche Filasigkeit, die unter 262 mm Druck bei 140° siedet. Vereinigt sich mit Flatinchlorid zu C₂H₆. CH₆AsH₂. PtCl₄(P); durch Oxydation an der Luft geht es in Bensylarsinskure und ein rotes Produkt, vielleicht [C₇H₇As]₄, über; eine Shnliche, polymere Arsenoverbindung scheint sich auch beim Erhitzen des Arsins auf 250° zu bilden [Dehn, Am. 40, 118 und 120].

b) Primare Arsine mit substituiertem Kohlenwasserstoffrest

Primitre substituierte Areine nind von Kahn dergestellt und untersucht worden. Dieselben entstehen aus den entsprechenden substituierten

¹⁾ Hach Kahn [Ohen, Rig. 1919, 1009] ist as kninesvegs nötig, den Sinkstanben aussigamieren. Wesentlich ist dagegran, daß das gebildete Amin sofort dam Reaktionsegsseisch entsogen wird, was arm besten durch Vernahme der Reaktion in sirömenden Wasserdampf gischicht. Kahn beschreibt des Phanylardn als gint anßerordentlich giftige Substans, die die Schleinstänie heftig angreift und eine außer Haut sehr sehmentliche Verkinnungen und Entständungen hervoruft. Sch. 20° unter 10 mm Druck.

Arsinelluren 1) durch energische Reduktion in seurer Lösung mit naszierendem Wasserstoff. Im Gegenzeiz zum Phenylarzin sind die substituierten Arsine, welche salzbildende Gruppen im Molekul enthalten, verhältnismäßig beständig und ungiftig und besitzen therapeutische:
Wirkung, z. B. bei trypenosomeninfizierten Tieren; eine praktische:
Verwendung in der Medizin hat sich daraus ellerdings noch nicht ergeben [Chem. Zig. 1912, 1099; D.R.P. 251 571, O. 12, II, 1415], Vons
chamischen Standpunkt hervorsuheben ist die Fähigkeit der Arsine, mitden primären Helogenarsinen bzw. den primären Arsinoxyden unterBildung von Arsenoverbindungen (z. d.) zu reegieren:

 $RAsH_s + RAsO_s = RAs : AsR + 2 HOl, bzw.$ $RAsH_s + RAsO = RAs : AsR + H_sO.$

Diese Reaktion ist von besonderem Interesee, weil sie durch Hinwirkungsteines Arsine auf ein Arsinosyd (Chlorarain) mit anders gearteten:
Kohlenwassentoffrest die Synthese von unsymmetrischen Arsenoverbindungen sueret ermöglicht hat:

 $RA_BH_0 + R^2A_BO = RA_B : A_BR' + H_0O$ [R. Kahn, los. cit.; D.R.P. 254 187].

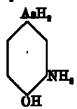
4-Aminophenyl-arsin, NH₂.O₂H₄AsH₂. 4-Aminophenylarsin—sture wird in Methylalkohol mit Zinkstanb und Saksature reduxiert, worau s' man vom Ungelösten abfiliziert und mit Natronlauge alkalisch macht. Mass destilliert nun mit Wasserdampf und entziaht das Produkt dem Destilliert durch Asther. Beim Verdunsten hinterbleibt das Arsin als farbloses ():e1 vom Sd. 189° unter 10 mm Druck, leicht löslich in Alkohol, Aether. Bissanig, schwer löslich in Wasser. An der Luft scheidet es infolges Oxydation alsbald einen Niederschlag von galbem Diamino-arsenobenzo t aus [Kahn, Chem. Zig. 1912, 1099; D.R.P. 281 571, G. 12, H. 14151.

p-Phenylglycin-arsin, OOOH, OH, NH, C,H,AsH, p-Phenyl-glycinaminature wird mit Zinkstanb und Salasture redusiert. Ans deres Filirab vom ungelösten Metall fillt Natriumaostat das Zinksalz desse Phenylglycinarsins als weißen Niederschlag ans. Durch Umsstrungs mit Soda gewinnt man daraus eine Lösung des Natriumselzes, aus deres Salasture das freie Phenylglycinarsin abscheidet. Schwach gelblichen Niederschlag, fürbt sich beld tiefer gelb und sameint sich beim Erhitzers, indem es sich über 100° dunkel fürbt. In Wasser, Alkohol, Aether sehr schwar löslich [loc. cit.]

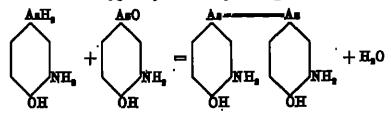
^{?)} Oder ench ess 'den entsprechenden Amissayden bev. Amenovirbindungun.

4-0xyphenylarsin, OH.C_eH₄AsH₂. Man redusiart 4-0xyphenylarsinellure (s. d.) mit Zinkstanb und Salasiture, filtriert vom Ungelösten und schüttelt mit Aether aus. Dem Aether wird das Reaktionsprodukt durch Natronlauge entsogen und aus der Lösung durch Einleiten von Kohlensiure gefällt. Weißer Niederschlag, der sich unter Gelbfärbung beim Aufbewahren verändert und schließlich rot wird. Fürbt sich beim Erhitzen auf 75° dunkel und sensetzt sich vollständig bei 155°; löslich in Natronlauge, schwer in Wasser, Alkohol [loc. cit.].

8-Amino-4-oxy-phenylersin



Man reduxiert 8-Nitro-4-oxyphenylarsinskure (s. d.) mit Zinkstanb und Saksture. Aus der schließlich entfärbten, flirierten Lösung kristalliziert beim Abkühlen das Chlorsinkdoppelsals des Reaktionsproduktes, das man mit Natziumscetat serlegt. Das in Freiheit gesetzte Arsin wird in Asther aufgenommen, dem Asther durch Natzonlange entsogen und aus dieser Lösung durch Henignbure abgeschieden. Pulver, fürbt sich oberhalb 100° dunkal und sersetzt sich vollkommen bei 185°; löslich in Natzonlange und Saksture, Alkohol und Asther, sehr wenig löslich in Wasser [los. cit.]. Die Substans ist interessent wegen ihrer guten therapeutischen Wirkung und ferner wegen ihrer Verwandtschaft mit der Base des Salvarsans (s. d.), in welche sie durch Kuppeln mit 8-Amino-4-oxyphenylarsinoxyd übergeht:



[Kahn, Chem. Zig. 1912, 1099 und D.R.P. 254 187].

9. Primere Helogenarsine.

a) Mit Kohlenwasserstoffrest.

Versuche, diese Körper nach Friedel und Grafts aus Kohlenwassersieff und Arsentzichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu synthetisieren, sind gescheitert; dagegen entstand beim Durchleiten der Dämpfe von Bensel und AsCl, durch ein glühendes Rohr Phenyldichlorarsin, das sich aber vom gleichzeitig gebildeten Diphenyl nicht recht trennen ließ [La Coste, Michaelis, B. 11, 1888; A. 201, 191, 198]. Zur Darstellung der Arylhalogenarsine seizt man entweder die entsprechenden Quecksilberdiaryle mit Arsentrichlorid um:

$$(O_0H_0)_0H_0 + 2 A_0O_0 = 2 O_0H_0A_0O_0 + H_0O_0$$

oder men erhitet die Trierylarsine (s. d.) mit Arsentrichlorid auf höhere Temperatur:

$$(0_{\bullet}H_{\bullet})_{\bullet}A_{\bullet} + 2 A_{\bullet}Ol_{\bullet} = 8 O_{\bullet}H_{\bullet}A_{\bullet}Ol_{\bullet}.$$

Michaelie gibt der zweiten Reaktion den Vorzug, da die mittels Quecksilberdiaryl beredicien Amenverbindungen biswellen hartnäckig Quecksilberehlerid festhalten.

Die Arythalogenamine gehen mit Alkalien in die Arytarsine zyde über, aus denen sie umgekahrt durch Einwirkung starker Halogenwasserstoffsturen erhalten werden können. Die Jodarsine sind lebhaft gelb bis gelbrot gefürbt.

Phonyldichlorarsin, C₄H₄AsCl₂, hilde sich auch aus Arsenobensel (s. d.) und Ohlor (Michaelis, Behulte, B. 14, 918):

Ueber die Darniellung mittels (C.H.), Hg*) vgl. Michaelis, B. 8, 1817; M., Le Coste, A. 201, 190; mittels (C.H.), An M., Heese, B. 15, 2876; M., Loesner, B. 27, 284. He ist eine furblem, stark Heltipischends Münigkuit, die bei 280;—269° siedet, an der Left kann raucht und gegen Wasser beständig ist. Riecht in der Ellie schwach, in der Wärzte selest und stechend und wirkt, auf die Haut gebracht, heftig Rimmi.

Phenyldibromarsin, C.H.AaBt, Bildung and Phenylarsinoxyd, C.H.AaO, und starior Bromwannskoffskure beim Brownene [La Coste, M., A. 201, 203]. Farbless oder sakwach galba Finnigkeit, die bei 285° zieht unsersetzt siedet. Earfällt mit Brom nach der Gleichung:

Phonyldijodarsin, C.H.AsJ., che rete, ölige Filmighnit, entstaht abenfalls aus dem Phonylarsinoxyd und Jodwannstoffsture, farner auch beim Aufbewahren von Jodarsenebensol (s. d.):

$$(C_1H_1)_1Au_2I_1 + O_1 + H_2O = C_2H_2AuI_1 + C_2H_2AuO_2H_2$$
[M., Schulte, B. 14, 918; 13, 1953].

¹) Wie Quashillerdiphenyl rengiert auch Magnetimediphenyl: Wage, A. 260, 827.

Hemeloge Arylhalogenarsine.

Tabelle 4

		وبراسين بسيانات
. 8 d.	Bildungsweise	Literatur- angaben
264° in 00 ₄	Am Queckeliber- o-ditolyl und Amen- tricklorid	La Coste, Michaelis'), A. 201, 248
270*	Aus m-Tritolylamin und Ausmirichlorid bei 800°	M., A. 850, 805
267° in 00 ₁	Ans Queskellber- p-ditolyl und Amen- trishlerid; sam Tri-p- tolylamin und AsOl, bei \$80—940°	La Coste, M., A. 201, 948 M., A. 200, 301
175° unise 50 mm Druck	Am Tribemylamia and Amenirichkeid bei 160—180°	M., Pastow, A. 200, 91
43° 978°	Ans Quaskullhar- di-zylyl und Assun- trishlorid; am Tri-m- zylylarein und AsCl, bei 940°	M., A. 896, 880
986	Aus Queskilberdkylyl und Arsentzishlorid. Aus Tri-p-zylylazsin und AsOl, bei 220°	M., A. 880, 286
J•	Am 2.5-Dimethyl- phonyl-aminonyd wad Jedwasseniofishure	M., A. 280, 297
190° mater 80 mm	Aus Tripseudocumyl- arsin und Ausentri- chlorid bei 200	36., A. 250, 200.
	264° in OO, 267° in OO, 175° maise 50 mm Druck 45° 278°	264° in OO, Am Quesimilber- o-ditolyl and Amen- irichlorid 267° Am Quesimilber- p-ditolyl and Amen- irichlorid; am Tri- p-ditolyl and Amen- irichlorid; am Tri- p-talylamin and AsOl, hat \$00-940° 175° maint 50 mm Druck 180° Am Tribemylamin and Amentrichlorid bel 160—180° Am Quesimilber- di-nylyl and Amen- irichlorid; am Tri- m- nylylamin and AsOl, hel \$40° 265° Am Quesimilber- di-nylyl and Amen- irichlorid. Am Tri-p-nylylamin and AsOl, hel \$40° Am Quesimilber- irichlorid. Am Tri-p-nylylamin and AsOl, hel \$20° Am Quesimilber- irichlorid. Am Tri-p-nylylamin and AsOl, hel \$20° Am Quesimilber- irichlorid. Am Tri-p-nylylamin and AsOl, hel \$20° Am Quesimilber- irichlorid hel \$20° Am Tri-p-nylylamin and AsOl, hel \$20° Am Quesimilber- irichlorid hel \$20° Am Tri-p-nylylamin and AsOl, hel \$20° Am Quesimilber- irichlorid hel \$20° Am Tri-p-nylylamin and AsOl, hel \$20° Am Quesimilber- irichlorid hel \$20° Am Quesimilber-

⁷ Der Hame Michaelis ist im nachfolgenden bliefig mit M. abgebürtt. Beräheim, Bundbeck der erganischen Armerysteinungen.

Name and Formal	Ba.	84.	Bildnegywise	Literatur- anga ben
4-imprepyl-phenyl-dichloracin, p-Oumyl-dichloracin O_H_ AsOl_(1) OH(OH_o)_1 (4)		170° uniter 80 mm	Ans Triousylamia und Aramirishlorid bel 170°	Michaelis, A. 810, 840
TestBuiyi-phonyi- dishlorurein C.H. COOH.)	_	175—180° unier 90 mm	Ans Tri-(tart-buly)- phenyl)essin und Arsen- trichlorid bei 200°	M., A. 250, 841
e-Haplityl-dichleramin O ₁₆ H ₇ AsOl ₂	68*	_	Ans Quaskvilber-a-di- raphtyl und Aren- tzishlerid. Ans a-Trinaphtyl- arein und AsCi,	Kelbe, B. 11, 1508; M., Schulte, B. 15, 1984 M., A. 836, 848
β-Rephtyl-dichlerersin C ₂₀ E ₇ AnCl ₂	00*	-	Am Queckelber-6-di- naphtyl und Aram- trichlorid	ML, A. 840, 841
Hiphenyl-p-chlorensin, 4-Phenylben sol-chlor- areta C _e H _e , O _e H _e , AaGl _e	74"	-	Ans Arcinoxyd derch Koehen mit koesen- telerter Balmilare	Lottermann, Dim., 8, 32, Rostock 1911.

b) Mit substituiertem Kohlenwasserstoffrest

Primere Halogenardne mit substituiertem Aryl entstehen sum Teil nach den gleichen Reaktionen wie die vorstehend beschriebenen mit Kohlenwasserstoffrest, namentlich auch aus den entsprechenden Arsinoxyd en durch Behandlung mit Halogenwasserstoffsturen; manche, namentlich Jodarsine, wurden durch Reduktion der Arsinsäuren dargestellt.

4-Jodphenyl-dijodersin, J.O.H.AsJ, goldgebe Nadeln vom Sm. 80°, wird durch Hinwirkung von konzentrierter Jodwanerstoffslure auf p-Jodphenylarsinsture (c. d.) sowie als Nebenprodukt bei der Derstellung der letzteren erhalten:

J.C.H.A.O.H. + 4HJ = J.C.H.A.J. + 8H.O + J. Gibt mit Wasser das Oxyd J.C.H.A.O [Mameli, Patta, C. 09, I, 1091; H. 1858; biologische Wirkung C. 11, H. 628].

8-Nitrophenyl-dichlorarsin, NO. O.H.AsOl, kleine, weiße Kristelle vom Sm. 46—47°, entsteht aus dem Totrachlorid durch Behandeln mit überschümigem Dinitro-arsenobenzol [M., Loesner, B. 27, 269];

 $(NO_2 \cdot O_4H_4A_8)_2 + 2NO_3 \cdot O_2H_4A_8O_4 = 4NO_3 \cdot O_2H_4 \cdot A_8O_4$

8-Nitrophenyl-dibromarsin, NO₂.C₂H₄AsBr₂, kleine welfe Kristelle, wurde sus der Arsentverbindung durch Einwickung von Brom in Petroläther gewomen: $(NO_a \cdot O_aH_aAa)_a + 9Br_a = 9NO_a \cdot O_aH_aAaBr_a$

[B. 27, 269]. Analog entateht

8-Nitro-4-Methylphenyl-dibromarsin, NO₂.C₂H₂(CH₂)AsBr₂, weiße oder schwach brünnliche Schüppchen, die sich bei 260° zersetzen [Michaelis, A. 230, 816].

4-Aminophenyldichlorarsin-Ohlorhydrat, HOL, NH. C.H. AsCl.,

Nidelchen vom Sm. 189—140°, in unreinem Zustand bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf 4-Aminophenylarsinskure beobachtet [Hhr-lich, Beräheim, B. 48, 920], wird rein aus p-Aminophenylarsinoxyd und Salsakure erhalten. Analog entsteht das Bromarsin-Bromhydrat, lockere, kristallinische Masse, Sm. um 184°, und das Jodarsin-Jodhydrat, Letzteres wird jedoch vorteilhafter durch Reduktion der p-Aminophenylarsinakure mit Jodwasserstoffskure dargestellt; lebhaft gelbes, kristallinisches Pulver, verfüssigt sich oberhalb 90° ohne scharfen Sm., löst sich in Wasser farblos auf unter hydrolytischer Spaltung in Areinoxyd und Jodwasserstoffskure. Diese drei Halogensreine serfallen in der Hitze nach der Gleichung:

HHIg, NH, $O_sH_sAsHig_s = AsHig_s + O_sH_sNH_s$ [Bertheim, B. 44, 1070—1072].

4-Acetaminophenyl-dichlorarsin-Semichlerhydrat [C.H.O.NH.C.H.AsCl.], HCl. Darsiellung durch Reduktion von 4-Acetamino-phenylarsinsbure (s. d.) mit Phosphorizichlorid in Busigestar; derbe, warsige Kristellgebilde, Sm. 187° unter Schbumen [Bertheim, B. 44, 1074].

4-Dimethylamino-phenyldiehlorarsin-Chlorhydrat, HOL, (CH₂), N. C₂H₄. AsCl₂, feine weiße Nadaln, Sm. 116°, entstaht aus dam Arsinoxyd und starker Salasture; analog mittals Bromwanerstoffsture das Bromarsin-Bromhydrat [M., Babinerson, A. 270, 142]. Ebenfalls aus den Arsinoxyden und den entsprechenden Halogenwanerstoffsturen entstehen folgende

Hemeloge und substituterie Dialkylamine-arylhalogenarsine. Tabello L

<u> </u>		
Name und Formal	Bo.	. Liberaturangaben
4-Distingiamino-phonyldichloranda-Galor- hydrad HGl, (G ₂ H ₂) ₂ H, O ₂ H ₂ AsGl ₂	189*	M. Rabinerson, A. 270, 149
4-Dimethylamino-3-bromphenyl-dishlor- actin-Galorhydrai, HOL, (GH ₂) ₂ M, G ₂ H ₂ (Br)AnOl ₂ Bromanta-Hrombydrai	115°	Mroeskowski, Disser- intion, Rostosk, 1910, 8, 86—42
Jodannii-Jodhydras	182° u. Zerr,	1-

فرسيوان والمناف		-
Hame und Formel	Sm.	Literaturangaben
4-Dimethylaudro-2-mathylphenyldichlor- arab-Chlorhydrat HOL, (OH ₃),N. O _L H ₂ (OH ₃)AsOl,	1120	Mrocukowaki, Dimer. intion, Rostock, 1910, S. 51
4-Directly lambs o-3-methylp henyl dicklorawin-Chlorbydrat HOI, (OH ₂),N. O ₂ H ₄ (OH ₂)AsOl ₂	148*	Michaelis, A. 309, Blu. Mroczkowski, Dim., B. 36—57
Bromanh-Bromhydrat	1.66*	
Jodania-Jodhydrai	_	
4-Dimethylamino-9,5-dimethylphonyl- dichlorarch-Onlockydras HUI, (OH,),N. O,H.,(OH,), . AsOl,	1564	Mroeskowski, Diss., 8, 61
Bronsanda-Bronshydrat	160*	
4-Dimethylamine-amplityl-diehlorumia- Ohlorhydrab AsOl, H(OH_)_H(I	_	Mroszkowski, Dies., S. 68
Bromania-Brombydrat	-	
S.Dimethylamino naphtyldichlurania-Chlur- hydrai, HCl, (CH ₂), H, C ₁₆ H ₄ AsCl ₂	158*	Moenda, 8. 68
Bromanin-Bromhydrai	168°	!
4-Dimethylamino-3-methoxyphenyldichlor- arch-Oblorhydren HOL, (OH ₂), H. O., H ₂ (O. OH ₂), AnOl ₂	1590	Ebenda, 8. 7570
Bromanda-Brombydout	! —	,
Jedarski-Jedkydrak	92*	

4-Phonyiglysindichlorarein-Chlorhydras, HOL COOH. CH2. NH. C.H. ACC.

Hise Library von p-Phenylgiyein-arabatare (s. d.) in starker Salzature wird in (legenwork einer Spor Jod wassesteffikure bei ~10° mit sehweftiger Store reduzieri, werne! das Chloranda kristallinisch anafallt [D.S.P. 251 104, C. 12, II, 1414 u. D.S.P. 254 187].

4-Amine-S-nitro-phonyl-dijedarsin, (RH₂(RO₂), C₁H₂AsI₂, Sm. 90°, werde durch Behandeln der entsprechenden Archeslare mit Jodwansentoffskure in gelinder Warme erhalten [Mamelli, C. 60, II, 1847].

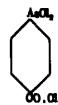
4-Mathoxyphoxyldichlorarein, Anisyldichlorarein, OH,O.C.H.Astil, entsishi pach der allgemeinen Bildunghveise der Halogenspielee unt Kohlenvansesioliteit durch Britism von Trienisylarein mit Americiehlorid sin 200° [M., Weits, B. 20, 51]. Furbless Krisialimans, Sm. 48°, Sd. 160° unter 30 mm, 980° unter 117 mm [Michaelis, A. 230, 996]. Analog sm Triphenetylarsin bel 230° wurde erhalten das

4-Acthoxyphenyl-dichlorarein, Phonetyldichlorarein C.H.O.C.H.A.C., Ed. 198° unior 20 mm [M., A. 200, 299].

4-Carboxy-phonyl-dichlorarsin, Bennarsinehlorür, OOOH.O.H.AsOl., Darstallung am dem Jodür miitels Oblomilber, besser am der p-Bennarstadlure durch Phosphoriziehlorid. Farblices Madels, Sm. 157—158° [La Coste, A. 208, 16].

4-Carboxyphenyl-dijodarsin, Bennarsinjodar, COOH.C.H.Asi, existent durch Reduktion der Archellere mit Jodwanserstoffsture und Phasphor in der Warne [La Coste, A. 208, 18]. Gelbe, wellige Radeln que Chloroferm, daren Sm. La Coste mit 182°, Bertheim mit 172° angibt [B. 41, 1857].

Saurechlorid des Bennereinehlorüre



Diese Substans wird durch Behandala von Bennareinsklorür oder von bennareiniger Süure, COOH. C.H. As(OH), (a. d.), baw. deren Anhydrid mit Phospher-pentachlorid erhalten. Elemlich bewegliche, an fenchter Luft runchende Flündgleit, Relich in Chloroform, Acther, Bensol; Sd. 189—190° unter 19 mm Druck [Frank P. 441 215; Rep. Chem. 1918, 605]. Verhält sich gegen Alkohole und Phospheriensylchlorid [vgl. Fourneau, Occhelin Chem. Etg. 1918, 1914].

8. Primare Arginoxyde,

a) Mit Kohlenwasserstoffrest.

Diese eind durch Behandeln der Halogenareine, meus der Chlurszeine, mit Wasser und Alkali oder Alkalikerbonat erhalten worden:

$$C_aH_aA_BCI_a + Ne_aCO_a = C_aH_aA_BO + 2NeCl + CO_a$$

Sie siellen fusie, weiße Körper dar, die weniger gut krietallieieren als die Areinskiren; beim Erhitzen über ihren Schmelspunkt zemeisen sie sich, nicht selten unter Bildung eines terbikren Arsine:

$$30_{\rm p}H_{\rm p}\Delta {\rm s}0 = (0_{\rm p}H_{\rm s})_{\rm p}\Delta {\rm s} + \Delta {\rm s}_{\rm s}0_{\rm p}$$
. Triphenyl-amin

Die primitren Arsinotyde besitten ferner einen amphotoren Charakter; die lösen sich sowohl in starken Säuren (mit Halogenwassenstoffsäuren werden die Halogenszeine surückgebildet), als auch in kunstischem Alkali (nicht oder nur wenig in Alkalikurbonat und Ammoniak). Die diesen salsertigen Alkaliverbindungen entsprechenden "arylaretnigen Säuren" RAs(OH), sind jedoch nur annahmsweise bekannt; bester charakterisiert

sind thre Hater, $RAs(OR_1)_0$. — Mit Oxydationsmitteln gehen die Arsinoxyde in die Arylarsinskuren über:

$$0_{a}H_{a}A_{b}O + O + H_{a}O = 0_{b}H_{a}A_{b}O_{a}H_{a}$$

während mit Reduktionsmitteln Arsenoverbindung en enistahen:

$$2O_0H_0\Delta = O_0H_0\Delta = O_0H_0\Delta = AnO_0H_0 + 2H_0O$$
.

Arenobeanol

Phenylarsinoxyd, C.H.AsO, wird aus Phenyldichlorarsin durch Behandlung mit Wesser und Bods und Umlösen des ausgeschiedensn festen Kuchens mit Alkohol schalten [La Coste, Michaelis, A. 201, 200]; kristallinische Krusten von charakteristischem, an Anis erinnerndem Geruch, reist beim Erwitzmen die Schleimhäute haftig. Es ist mit Wasserdampf etwas flüchtig, löslich in Benzol, heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Mit Salmäure wird das Chlorür surückgebildet; Naironlange löst das Oxyd leicht, nicht aber Ammoniak. Sm. 119—120°; bei höherem Erhitsen entstaht Triphenylazsin und arsenige Säure.

Phenylarsinimid, C.H.As = NH; resultiert durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Phenyldichlorardn, gelöst in Bensol. Weiße Kristallmasse, Sm. 270°, löstich in Bensol, Xylol, wenig löstich in Asther, absolutum Alkohol; Enferst empfindlich gegen Wasser, mit dem es sofort in Phenylarsinoxyd und Ammoniak serfällt. Durch Einwirkung von Aminen auf Phenyldichlorardn scheinen Verbindungen C.H.As(E)NH.R und C.H.As(C)NR, zu entstahen [M., A. 820, 291].

Phonylarsinigsture-Heter werden gans allgemein erhalten durch Behandeln von Phonyldichkorarsin mit Natziumalkoholaten haw, -phonolaten:

$$C_0H_0\Delta_0Cl_0 + 2NaO.R = C_0H_0\Delta_0(OR)_0 + 2NaO.$$

Diese Ester sind sehr leicht verseifbar und zerfallen sehen mit Wasser in Phenylarsinoxyd und den betreffenden Alkohol [M., A. 820, 286—290].

Dimethylester, C₂H₂As(OOH₂)₂, furbless, eigentümlich riechende Finnigkai, siedet nicht gans unmerseint bei 200°, unter 18 mm bei 118°. — Difthylester, Ed. 193° unter 15 mm. — Diphenylester, C₂H₂As(O.C₂H₂)₃, Ed. 945° unter 15 mm, existelt such sum Phasyldishlerania und Phanel bei 200°, ist aber dazu leicht ehlorhaltig. — Di-p-krasylester, C₂H₂As(O.C₂H₄.CH₂)₃, galbliches Ool, Ed. 985° unter 18 mm. — Di-p-maylester, C₂H₂As(O.CH₂.C₂H₃)₃, hellgebes Ool, Ed. 200° unter 19 mm. — Di-p-maylester, furbless Endeln, Sm. 118—114°. — 1,2-Phenyleseter, C₂H₂As(O₂ = C₂H₃), am Brenskateskinblei und Phinyldichkountein in Xyiel, welfe, stenklig kristallinische Masse, Sm. 88°; Ed. 197—198° unter 15 mm.

Die Homologen des Phenylareinoxyde sind sämilich, wie des Anfangeglied der Reihe, aus den entsprechenden Chlorereinen durch Behandeln mit Wasser und Sode (gelegenflich auch Natziumhydroxyd) erhalten worden.

Hemologo Aryl-arelnexyde. Tabella 6.

Control of the Contro		
Name und Formel	8m.	Literaturangaben
S-Mathylphenyl(o-Tulyi)-aminoxyd O _s H ₄ https://doi.org/10.100/j.j.g/	145—146	La Coste, Michaelia, A. 201, 251
S-Mathylphonyl(m-Tolyl)-azzinonyd C _s H _s AssO (1) OH_s (3)	_	M., A. 360, 257
4-Mothylphonyl(p-Tolyl)-azzinouyd C _a H ₄ <aho (1)<br="">CH₄ (4)</aho>	156*	La Costo, M., A. 201, 251
8,4-Dimethylphenyl(n-Xylyl)-aretnexyd C _a H _a —CH _a (2) OH _a (4)	Gogan 290°	M., A. 220, 282
2,5-Dimethylphenyl(p-Xylyl)-azniomyd C _s H _s AsO (1) OH _s (2) OH _s (3)	165*	M., A. 890, 887
TertBulylphenyl-nednonyd C _t H ₄ <0(OH ₂)	80°.	M., A. 390, 841
1-Naphiyi(a-Haphiyi)-azzinonyd C ₁₆ H ₇ AsO	5U.	M., Schulte, B. 18, 1984
2 Naphtyl (5-Naphtyl)-aminoxyd	970"	M., A. 320, 945
Hiphenyl-p-aminoxyd, 4-Phonylbensol- aminoxyd C _a H _a , O _a H _a AsO	198*	Lettermann, Dim., S. 31 Rostock 1911

b) Arylarsinoxyde mit substituiertem Kohlenwasseretoffrest.

Binigs der hierher gehörigen Verbindungen sind durch direkte Synthese erhalten worden (vgl. Dimethylamino-phenylarsinoxyd), andere entstehen, wie die nicht substituierten Arsinoxyde, aus den Halogenarsinen durch Behandlung mit Alkalien. Als wichtigste Bildungsweise kommt jedoch hier die Reduktion der entsprechenden Arsinskuren in Betracht; z. B.:

$$NH_g \cdot C_g H_d \Delta s O_g H_g + H_g = NH_g \cdot C_g H_d \Delta s O_g + 2 H_g O_g$$

$$\Delta s d s op heavy - a reduce y d$$

$$= reduce y d$$

So gelingt es namentlich durch Einwirkung von schwediger Sture auf die salz- oder schwefelsaure Lösung (Suspension) der Arsinsluren bei Gegenwart einer geringen Menge Jodwasserstoffelure das Arsinoxyd su erhalten, dessen Isolierung sich dann nach seinen Eigenschaften zu richten hat; in anderen Fällen ist die Reduktion der Arsinakure mit Phenylhydrasin oder Phosphortrichlorid bewirkt worden [vgl. Ehrlich, Bertheim, B. 48, 918—920]. Die Produkte sind mit Vorsicht zu behandeln, da viele die Schleimhitute der Nase und des Rachens in der haftigsten Weise angreifen. Ueberhaupt seigen die Arsinoxyde sehr ausgesprochene physiologische Wirkungen: sie sind ganz bedeutend giftiger als die augehörigen Arsinskuren und auch giftiger als die entsprechenden Arsenoverbindungen. Manche besitzen selbet noch in sehr großen Verdinnungen stark abtötende Wirkung auf Parasitenanfschwemmungen und vermögen infizierte Tiere der Heilung susuführen, ohne jedoch bisher in der Humanmedizin Vorwendung gefunden zu haben [vgl. "Arsenoverhindungen mit substituierten Kohlenwasserstoffresten"].

- 4-Jodphenyl-arsinoxyd, J.C.H.AsO, entsteht aus dem Jodamin durch Behandeln mit Wasser, Alkulien oder Alkalikarbonaten. Sm. 945---250° [Mameli, Patta, O. 09, II, 1856].
- 8-Nitrophenyl-arsinige Saure, NO₂. C₂H₄As(OH)₂. Zur Darwtellung löst man des Chlor- oder Bromarsin in Alkali und füllt mit Kohleneiure oder Salzeiure. Die Substanz bildet weiße Flocken, die sich beim Erhitzen brünnen und verpuffen; sie sind infolge des acidifizierenden Einflumes der Nitrogruppe merklich löslich in kohleneaurem Alkali [M., Loesner, B. 27, 269].
- 4-Nitrophenyl-arsinige Shuro, NO₂. C₂H₄As(OH)₂, wird aus 4-Nitrophenylersineture durch Reduktion mit schwefliger Saure und Jodwansersioffshure erhalten. In Wasser unlösliches Pulver, das sieh in Natronlange löst und aus dieser Lösung (im Gegensais zur entsprechenden Arsinature) durch Kohlensture wieder ansgefüllt wird [D.R.P. 250 204, C. 13, 11, 882].
- 4-Aminophenyl-arsinoxyd, NH₂, C₂H₄AsO, SH₄O, wird durch Reduktion der p-Aminophenylarsinskure (Amenikature) mittels schweftiger Sture bei Gegenwart von etwas Jodwanserstoffskure, mit Phenylhydrasin oder auch mit

HOLNH. O.H.A.O.

Prüchtige, glasgifinsende Prismen, die von 80° an erweichen und be 100° unter Aufschlänten sich verfülzigen; durch Trocknen bei 15 mm Druck und 65° gehen sie in die wasserfreie Substanz über, die um 100° teilweise schmilist, dann wieder fest wird und bei 185—186° klar und durchsichtig geschmoken ist. Des p-Amino-phenylarsinoxydist ein Eußest reaktionsfühiger Körper es vereint nicht nur die Re-

aktionen der primären Amine mit denjenigen der Arsinoxyde, sondern offenbert noch eine besondere Beweglichkeit des Moleküls: so verwandelt es sich beim bloßen Aufkochen seiner währig-sakssauren Lösung in 4,4',4"-Triamino-triphenylarsin (s. d.):

$$8 NH_a \cdot O_aH_a \Delta = [NH_a \cdot O_aH_a]_A + A_a O_a$$

Andreweits seigt es, namentlich in alkalischer Lösung, einen ungesattigten Obarakter und geht geme wieder in die gesättigten Verhindungen mit fünfwertigem Arsen über; unter geeigneten Bedingungen geschieht dies unter Herstellung einer sweiten Arsen-Kohlenstoffbindung, so daß eine sekundare Arsinsaure entsteht:

 $NH_{a}.O_{a}H_{a}A_{0}O + OI.OH_{a}.OOOH + H_{a}O = NH_{a}.O_{a}H_{a}-A_{a}O(OH) + HOI.$ OOOH.OH.

[Ehrlich, Bertheim, B. 48, 917; D.R.P. 200057, C, 09, E, 962].

Auch in biologischer Hinricht ist des 4-Aminophenylersinoxyd sehr interessent. He ist anderordentlich vial giftiger als die entsprechende Arsinsture; im Gegenaais sur leisteren wirkt es auch "in vitro" auf Trypanosomen ein, und swar noch in großen Verdünnungen. So bewirkten Trypenosomen, die in einer Lösung 1:8000000 p-Aminophenylarsinoxyd sufgeschwemms waren, kaine Infektion mehr, und selbst bei einer Verdünnung von 1:24000000 war noch eine Wirkung zu erkennen dedurch, daß die Infektion sieh um 24 Stunden versögerte [Hhrlich, Bertheim, B. 44, 1267]. Nach Ehrlich has man cich diesen Vorgang so vorgustellen, daß reaktionsfähige Gruppen der Parasitensubstanz, die sog. Chemoceptoren bzw. Arsenoceptoren, den dreiwortigen Americat des p-Aminophenylarsinoxyds (sowie anderer Aminoxyde und Amenoverbindungen) verankern, nicht aber den gesättigten, fünfwertigen der Aminophenylareinsture. Daß die leisture "in vivo" gleichwohl eine abtötende Wirkung ausübt, erklärt Ehrlich dadurch, daß sie im Organismus des Versuchstieres, wenigstens zum Teil, zum Arsinoxyd redusiers wird [vgl. Bhrlich, B. 48, 27 fl.; W. Roehl, Berl, klin, Wochenschr, 1909, Nr. 11; Zeitschr, f. Immunitätsforschung und experimentalle Therapie Bd. 9, Heft 4, 8, 496 (1909)].

4-Amino-8-methylphenyl-arsinoxyd, NH_s. C_sH_s(CH_s)AsO, contacht durch Reduktion der 4-Amino-8-methylphenylarsinshure. Heweicht unter 100°, ist bei cs. 160° klar geschmolzen [D.R.P. 212805, C. 09, H. 485].

4-Acetamino-phenyl-arrinezyd triti in swel Formen ani:

Form & C.H.O.RH.C.H.AsO, undertilish kristallizisch, schwer löslich, Sm. 203-200, enistaht durch Reduktion der Acctemino-phonylarsinskure mit sekwelliger Skare bei Gegenwart von Johnsenptoffstere.

Form b; O.H.O.MH.Q.H.AsO, H.O. wird durch Assipliaren des p-Amino.

phonylarsinoxyde echalian. Be bildet schöne, kalifornige Krisialle, ist in 1,6-sungamitteln leichter löslich als die Form a., schmikst größtenielle um 100° untor Anfachlamen und sam sweiten Male bei 271° [Bortheim, B. 44, 1073—75].

Hine Reihe am Stickstoff alkylierter Aminoarylareinoxyde ain d durch direkte Synthese erhalian worden. Tertilire Araine reagierent schon bei Wasserbediemperatur laicht mit Arsentrichlorid nach der Gleichung:

 $(OH_a)_aN \cdot O_aH_a + AaOI_a = HOI_a (OH_a)_aN \cdot O_aH_aAaOI_a$

Zur Isolierung gießt man in überschützige Netronlauge, trennt von Nebenprodukten und unverändertem Amin, übersättigt mit Salzsäure?) und fällt, nötigenfalle nach vorbergehendem Filtrieren, durch Zusatz von Sodeoder Ammoniak das Arsinoxyd.

Alkyliario Amino-aryl-arsinoxyde. Tabello 7.

, 8a.	Literaturangaben
. 65*	Mroeskowski, Dim., Rostock 1910, S. 78
75°	Michaelis, Rabiner- son, A. 270, 141
28*	Ebends, fl. 148
92*	Mrooskowski, Dist., S. 89
80°	Mbanda, S. 47
580	M., A. 200, 318, Mross kowski, Dim., 8, 58
39.	Mrooskowski, Dis., S. 59
1984	Ebenda, B. 67
195*	Fbends, 6. 68
60°	Rbends, B. 71
	65° 75° 58° 92° 80° 58° 198°

^{&#}x27;) Sweekmüßiger füllt man deraci, daß man der alkalischen Fitzeigkeit die dem angewindien RaOH Legivalente Menge Chlomamonium sweets (Ann. d. Verl.).

4-Oxyphenyl-arson oxyd, OH. C.H. AsO. Zur Darstellung reduciers man die p-Oxyphenylarsinsture mit schwefliger Sture und Jod-wasserstoffsture, stätigt mit Kochsels, schüttelt das Produkt mit Aether aus, entstuert den letzteren mit Alkalikarbonst und verdunstet. Weiße kristallinische Masse, verändert sich nicht bis 240°; gibt bei weiterer Reduktion, z. B. mit Natriumbydrozulfit, Arsenophenol [D.R.P. 218594, O. 09, II, 1097-98]. Die prypocide Wirkung erreicht in dieser Substans ihren Höhepunkt: noch eine Lösung von 1:10000000 tötet Trypanosomen in einer Stunde ab [Ehrlich, B. 42, 28].

8,5-Diehlor-4-oxy-phenylarsinoxyd, OH. C.H. Cl. AsO, entsteht durch Reduktion der Diehlor-oxyphenylarsinskure; in Wasser wenig, in Alkohol, Naironlange oder Soda leicht lösliche, kleine Prismen [D.R.P. 951 104, O. 12, H. 1414].

4-Methoxyphenyl-areimoxyd, CH₂C.C₂H₂.AsO, farblose, krisiallinische Massa, existaht aus dem entsprechenden Chlorania mit Soda oder Hatrus [Michaelia, Weitz, B. 20, 51], analog aus 4-Asthonyphenyldishloranin des

4-Aethoxyphenyl-arein oxyd, C₂H₂C.C₂H₃AsO, Sm. 105° [M., A. 826, 800]. Phenylthioglykolskure-p-arsinoxyd, COCH.CH₂.S.C₃H₄AsO, words and der enteprechenden Ardestore durch Reduktion mit Phenylhydrasia in Mathylalkahollisung erhalten [D.R.P. 216 270, C. 60, II, 2105].

8-Amino-4-oxy-phonylarsinoxyd, OH.O.H.(NH.)AsO. Diese Substans ist wichtig, well sie aus dem salzsauren Diamino-dioxy-arsenobensol (s. d.), dem Heilmittel Salvarsan des Handels, durch Ozydation an der Luft, z. B. bei unvorsiehtiger Aufbewahrung oder Handhabung, entstehen kann; dedurch wird dam die Toxisität des Salvarsans erhöht, da das Arsinoxyd cs. 20mal giftiger ist als die Arseno-verbindung [vgl. Ehrlich, Bertheim, B. 45, 764]. Zur Darstellung des Körpers redustert man die 8-Amino-4-oxyphonylarsinsaure mit schweftiger Säure und Jodwanserstoffsäure, neutralisiert mit Ammoniak und sättigt mit Kochenla. Das Produkt enthält wechselnde Mengen anorganischer Salza, läßt sich aber in das reine, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche salzsaure Amino-oxy-phonylarsinoxyd überführen, von dem die beiden Formen:

HOLNE, O.H.(OH)A.O. 1/2 O.H.OH

und .

HOI, NH. . O.H. (OH) A.O., 1 H.O

beobachtet worden eind. Mit Reduktionsmitteln antsteht durans Diaminodioxy-arsenobensol baw. demen Chlorhydrat (Balvarsan) [Ehrlich, Bertheim, B. 45, 759; D.B.P. 285891, C. 11, H. 172]. Ueber biologische Versuche mit diesem Anthonyd vgl. Hhrlich, Hata, Chamotherapie der Spirillosen, S. 42, 57, 81. Isomer ist das

4-Amino-S-oxy-phonylarsinoxyd; es ist durch Reduktion der 4-Amino-S-oxy-phonylaminature erhälten worden [Banda, B. 44, \$592]. 4-Carboxyphonyl-arsinige Shure bennarsininge Shure COOH.C.H.As(OH), estatable and dem Bennarsinjodir, COOH.C.H.AsI, durch Lieux in Soits and Fillen mit Salmaure. Fains, farbless Madein, gibt mit Salmaure, im Gegenstin an anderen Archanyden, sellet in der Hiten kein Chlorarsin. Des Calcium baw, Silbeinske besitzt anscheinend die Konstitution

Die freie bennarsinige Sture verliert aust bei 145-180° ein Mol. Wasser und geht in 4-Bennarsinozyd, 000H.Q.H.AsO, über [La Coste, A. 208, 14].

4. Primare Arsinmonosulfide.

a) Mit Kohlenwasserstoffrest

Diese Körper werden durch Behandeln der Arsinoxyde oder der Ohlorarsine mit Schwefelwamerstoff, meist in alkoholischer Lösung, erhalten:

$$C_1H_1A_2O + H_2S = C_2H_1A_2S + H_2O;$$

 $C_1H_1A_2OL_1 + H_2S = C_2H_1A_2S + S_2HOL_2$

Phenylarsinsulfid, C.H.A.S. mistaht sufer auf die angegebene Weise such beim Erhitzen von Arsenobenzol mit 2 Atomen Schwefel:

$$0_H \Delta a : \Delta a O_H + 98 = 9 O_H \Delta a S$$

[Michaelie, Schulte, B. 15, 1953]. Aus Benzel umkristallislert, bildet es feine, weiße Nadah vom Sm. 152°; bei höherem Erhitsen im Kohlenskurestrom zersetzt es sieh, analog dem Phenylarsmonyd, nach der Gleichung:

$$80 H_a Aa8 = (0 H_a)_a Aa + Aa_a S_a.$$
Triphenylamin

Mit Queckeilberdikthyl resgiert es nach der Gleichung:

$$O_0H_0AnS + (O_0H_0)_0Hg = O_0H_0An(O_0H_0)_0 + HgG.$$
Phenyl-dikkhyl-amin

Salaziure greift des Sulfid nicht an, Salpetersture oxydiert zu Phenylareinsulfid löslich, in Ammonium. In heißer Natroulange ist Phenylareinsulfid löslich, in Ammonium. Ammonium. If hierbei entstaht die höhere Sahwafalungsstufe [Bahulte, B. 15, 1956].

Die Homologen der Phenyleminsbilde sind ekstlich am den eningrechenden Amisonyden oder Chlomesten und Schwelzbwassenioff erhalten worden. — 4-Meihylphenyl-arsinaulfid, (CH₂).C₂H₄AsS, welle, gilmmade Kristalle, Sen. 146° [M., A. 290. 205]. — 2,4-Dimethylphenyl-arsinaulfid, (CH₂), C₂H₄.AsS, Sen. 160° [M., A. 290, 223]. — 2,5-Dimethylphenyl-arsinaulfid, Sen. 156° [M., A. 290, 235]. — Tertitr-Butylphenyl-breinaulfid, (CH₂), C, C₂H₄AsS, Sen. 203° [M., A. 290, 344]. — Biphenyl-pandaulfid, 4-Phenylbassol-graficulfid, C₂H₄, C₃H₄, AsS, Sen. 186° [Lettermann, Dim, S. 28, Respect 1911].

b) Mit substituiertem Kohlenwasserstoffrent

Die substituierten Arylarsinsulfide ontstehen zum Teil nach der gleichen Reaktion wie diejenigen mit Kohlenwasserstoffrest, also aus den Arsinoxyden (Chlorarsinen) mit Schwefelwasserstoff. Manche sind auch aus den entsprochenden Arsinskuren durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhalten worden; letzterer wirkt hierbei gleichzeitig raduzierend:

$$B.\Delta_{8}O(OH)_{1} + 9H_{1}B = R\Delta_{8}B + B + 3H_{2}O.$$

Diese "redusierende Schwefelung" findet gans besondere in mineralaaufer Lösung statt; das Produkt ist durch geeignete weitere Reinigung (Umfülung, Kristellisation, Extraktion) von mitsuegefallenem Schwefel au befreien.

3-Nitro-4-methylphenyl-arsinsulfid, NO₁.C₂H₂(CH₂)AsS. Zur Derstellung leitet man bei 70° Schwefelwamenstoff in eine währige Lösung der Nitrotolylarsinskure, läßt darsuf 12 Stunden stehen und wiederholt das Verfahren mehrfach. Beim Behandeln des Rohniederschlags mit Ammoniak bleibt mitansgefallener Schwafel ungelöst; aus dem Filtrat fällt Salasture das Sulfid in gelben Flockun, die aus Benzol-Alkohol umkristallisiert werden können. Der Körper bildet dann gelbe Nadeln, die bei 141—142° schmelsen, bei höherer Temperatur verpuffen; in Alkalien sind sie löslich und werden durch Säuren darans wieder abgeschieden [Michaelis, A. 820, 817].

8-Aminophenyl-arsingulfid, NH., C.H. Ass. Die ammoniakalische Loeung der 8-Nitrophenylarsinakure wird mit Schwefelwasserstoff gestätigt, darauf 19 Stunden erwärmt, das vardunstate Ammoniak durch frisches ersetzt und die Bahandlung mit Schwefelwasserstoff wiederholt. Hierauf dampfe man sur Trockne und zieht den Rückstand mit sehr verdünnter Salasture aus; in Lösung geht Aminophenylareinsulfid, das durch Fallen mit Ammoniak als weißes Pulver vom Sm. 188° erhalten wird. Verseist man die verdimut-salmaure Lüsung mit starker Salasture, so füllt ein in der starken Säure schwerifeliches Ohlorhydrat aus: verseist man mit verdijunter Schwefelsture, so entsteht ein Niederschlug des in Wasser unlöslichen Bulfate. Beim Kochen mit Salasture wird Schwefelwasserstoff entwickelt [Michaelia, Lossner. B. 27, 271]. He muß hervorgehoben werden, daß die Einwirkung von Schwafelwagenstoff auf Nikrophenylarsinskure in ammoniakalischer Lösting such in anderer Weles verlaufen kann. So erhielt Bertheim unter diesen Bedingungen swar auch Reduktion der Mirogruppe; dagegen war der Arsinaturereit in eine höhere Schwefelungestufe (mit funfwertigem Amen) übergeführt worden [B. 41, 1656, Anm. 8].

4-Aminophenyl-arsinsulfid, NH. C.H.A.S. wurde sowohl durch Behandeln des 4-Aminophenyl-arsinoxyds in methylalkoholischer Listing mit Schwefelwasserstoff, als such durch "redusierende Schwefelung" der 4-Aminophenyl-ersinelure in willrig salsseurer Lösung erhalten; im letzteren Falls ist es durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff von beigemengtem Schwafel zu befreien. Gelblichweißes Pulver, eintert von os. 185° an und schmiks gegen 180° [D.R.P. 205 617, C.09, I, 807].

Simtlich aus den Areipoxyden durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff sind dargestellt worden die folgenden

Dialkylamine-aryl-arringulfide.

-		_	_		
	7-1	-1	1- 1		

8m.	Idimaiurangabaa				
187*	Michaelis, Babinerson, A. 270, 145				
146*	Ibends, 8, 147				
198*	Mrosukowski, Dim., Rostosk 1910, S. 42				
168*	Kbends, 8. 59				
65-67*	M., A. 290, 200, Mross- kowski, Dies., & 58				
102*	Mrosskowski, Dis., S. 69				
148*	Mounda, B. di				
90°	Mounda, B. 77				
	8m. 187° 186° 198° 198° 65-67° 168°				

· Ueber am Arem geschwefelte Derivate der 8-Amino-4-oxyphenylarsinature vgl. D.R.P. 268757, Rep. Chem. 1912, 651.

5. Primere Arainteirachloride und -oxychloride (-bromide).

Chlor lagert sich sowohl an die Chloraraine, als auch an die Arsinoxyde an. Im ersteren Fall entstahen Arylars in setrachlorider

 $O_{\mathbf{a}}\mathbf{H}_{\mathbf{a}}\mathbf{A}\mathbf{a}O\mathbf{I}_{\mathbf{a}}+O\mathbf{I}_{\mathbf{a}}=O_{\mathbf{a}}\mathbf{H}_{\mathbf{a}}\mathbf{A}\mathbf{a}O\mathbf{I}_{\mathbf{a}}$ im leizieren Arylarsinoxychloride

$$O_aH_aA=O+OI_a=O_aH_aA=OOI_a$$
.

Mit Wasser gehen die Tetrachloride über die Oxychloride in die Arylarsinskuren über:

$$C_0H_0A_0Cl_4 + H_0O = C_0H_0A_0C(Cl_2) + 2HCl_3$$

 $C_0H_0A_0CCl_2 + 2H_0O = C_0H_0A_0C(OH)_0 + 2HCl_3$

Phonylarsinistrachlorid, C.H.AsCl., Eur Darstellung skingt man Phonylchlorurin, C.H.AsCl., mit Chlor und entfernt den Ueberschuß durch Einheiten von
Kohlenskure. Die Masse ersinert bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei 0°
sefert zu breiten, gelben Hadeln vom Sm. 45°. Rausht an der Luft und sermist
sich mit Wasser unter Einhen und Witnesentwicklung. Beim Erhitem im offenen
Gefüß dissoziiert das Teirnahlorid in Ohlorurain und Ohlor; im Rohr bei 150°
mefüllt es gleit nach der Gielehmer

Ein enterpreshendes Chlorotromid, C_eH_eAsCl_eBr_b konnte nicht echalten werden, indem das Chlorarein mit 1 Mol. Br nicht respierte, mit mehr Brom aber unter Abspallung des Amenresias in p-Dibrombessol überging [La Coste , Michaelis , A. 201, 198—2001.

Phonylarsinoxyahlorid, Q.H.AsOCI, bildet sich durch Einwirkung der berechneten Menge Wasser auf des Teirschlorid; zur Gewinnung eines reinen Produktes ist es jedoch vortellbafter, Chlor an Phonylandscoyd assulagern. Man erhält das Oxyoblorid denn als eine weiße, kristallinische Substanz, die gegen 100° sehnflet, an der Luft schwach rancht und mit Wasser in Phonylandschure übergeht. Im Rohr bei 190° findet folgende Zometsung statit:

$$O_aH_aA_bOOl_a = O_aH_aOl + A_bOOl$$

[La Coste, M., A. 201, 202].

Noter des Phenylarsinonyshloride entstehen, wens man Chlor unf die Noter der phenylarsinigen Stare einwirken Måt:

$$Q_{H_{\bullet}AB}(OB)_{\bullet} + Q_{\bullet} = Q_{\bullet}H_{\bullet}AB(OB_{\bullet})Q_{\bullet}$$

so der Dimethylanter, C.H.A.(COH.), Cl., Sm. 90°, farblose Kristallmann, schrempfindlich gegen Feuchtigkeit, und der Ditthylanter, C.H.A.(CC,H.), Cl., würfelfürstige Kristalle vom fim. 95° [M., A. 200, 997].

Phenylareinoxybromid, C.H. AsOBra, Mit elsh nicht gam rein erhalten da bei der Einwirkung von Brom auf Phenylareinoxyd etets auch Brombonsol entsteht nach der Gleichung:

$$C_0H_0A_0O + Br_0 = C_0H_0Br + A_0OBr$$

La Costs, M., A. 201, 2021.

Rach völlig analogen Reaktionen wie diese Phenylkörper gewinnt man

Die hemologen Arsinteire- und exphalogunide-Tabelle 9.

, Hame und Formel	8 =.	Literaturagaben
2-Methylphonyl-ambietrashlorid Q.H.,(OH.,)AsGl.	Bireptes Plansginst	La Coste, M., 4, 201, -
2 Mathylphanyl-airthoxychlorid O.H.(OH.)AsOOl.	· ·	Horada, S. 960

Home and Formal	6	Literaturangabes
8-Methylphonyl-andatetrachlorid C.H.(OH.)AsCI,	38°	Michaelis, A. 380, 327
4-Methylphanyl-archatekuchlorid	Bei gewöhnl. Temp, halb- fündg, bei geringer Ab- kühung völlig entarrend	La Coste, M., A. 201, 940
4-Mathylphunyl-urstnonychlorid C _L H _a (CH _a) AsOCl _a	OP. 69°	Ebends, 8, 253
4-Methylphonyl-unincaybromid QH ₄ (OH ₂)AsOHr ₂	-	16bends, 8. 954
2,4-Dimethylphonyl-argintalenshkorid (OH ₂), C ₂ H ₂ , AnOl ₄	_	M., A. 890, 251
2.4-Dimethylphonyl-arringsychlorid (OH _a), O ₂ H _a , AnOCL	1800	M., A. 200, 201
2,4-Dimethylphonyl-arelnoxychlorid. (OH ₂) ₂ , O ₂ H ₂ AsOOl ₂	1784	Ebenda, S. 227
Biphenyl-p-arelateirachlorid, 4-Phonylbousel-andatoirachlorid 0,H _a - O,H _c AnOl,	_	Lettermann, Dien., S. 28, Rostock 1911

3-Ritrophonyl-arsintetrachlorid, RO₂. C₂H₄AsCl₄. Man behandelt Dinitron:senobensol (a. d.) in Calerdorn init Chlor:

 $\label{eq:continuity} \mathtt{HO}_{a}, \mathtt{O}_{b} \mathtt{H}_{a} \mathtt{O}_{a}, \mathtt{H}_{a} \mathtt{O}_{b} \mathtt{O}_{b} \mathtt{H}_{a} \mathtt{O}_{b} \mathtt{O}_{b} \mathtt{H}_{a} \mathtt{O}_{b} \mathtt{O$

Beim Verdunsten hinterbleibt des Tutrechlorid in langen Radeln, die au der Left seinell Feschischeit stellehen und in Ritrophenylaminelture übergeben [M., Louener, B. 27, 200].

4-Aninophonyl-arsintetrajodid-Jodkydrat, HJ, HH₂, O₂H₄AaJ₄(Y), soli durch Erwichem von 4-Aninophonylarsinellure mit Jodynassintoffillure (D. 1,7), Trockmen der ampunchischenen, kristellinischen Masse über Kali und Umkristellisisten am Elecuig schalten wurden. Orangerote Kristelle vom Sm. 140° [Patta, Oasoia O. 11, II, 1186; C. 12, I, 1042].

6. Die primären Areineäuren,

Die primitren Arylareinsturen sind wohleherakterisierte, schön kristellisierende Substansen. Die Festigkeit, mit der der Arsinellurerest am Besselkern haftet, variiert swar nach der Art der anderen Substituenten, ist aber steit relativ bedautend; es kounten daher die Arylareinsturen, insbesondere durch Ehrlich und seine Mitarbeiter, mannigfaltigen synthetischen Reaktionen unterworfen werden, ohne daß die

Arsingruppe in erheblichem Maße abgespalten oder verändert wurde. Die wichtigste Veränd erung bewirken Beduktionsmittel; je nach den Bedingungen erfolgt Beduktion zu den Arsinoxyd- oder den Arsenoverbindungen; mit nassierendem Wasserstoff können Arsine gebildet werden. Grans allgemein wirkt auch Schwefelwasserstoff auf die Arsinsturegruppe ein, wobel Arsinsulfide der höheren oder niederen Sulflerungsstufe entstehen.

Den Basen gegenüber seigen die Areinsturen ein siemlich übereinstimmendes Verhalten, insofern als die Alkalisalse in Wasser löslich, die Salze mit Schwermetallen nicht löslich sind. Fast alle Areinskuren geben mit Magnesiamischung in der Kälze keinen Niederschlag; dagegen erfolgt in der Hitze die Fällung eines (ammoniakfreien) Magnesiamischen; ganz analog ist in den meisten Fällen das Verhalten gegen ammoniakalische Galeiumehloridlögung. Diese Reaktionen können zur Erkennung von Areinsturen sowie zu ihrer Abscheidung und eventuallen Trennung von Areinsture benutzt werden.

Eine direkte Synthese von Arsinskuten, die sehr allgemeiner Anwendung fühig ist, besteht in der Einwirkung von arseniger Sture baw. deren Salsan auf Diasoverbindungen: es wird dabei die Diasogruppe durch den Arsinskurerest mehr oder minder glatt ersetzt:

$$B.N = N.X + As(OH)_n = B.AsO(OH)_n + N_n + HX$$
[Bari, D.R.P. 250 264, 0, 12, II, 882] 1).

a) Primare Arsinsauren mit Kohlenwasserstoffrest.

Diese sind im aligemeinen durch Zersetzung der Arylarsintetrashloride oder -o xychloride mit Wasser erhalten worden;

$$C_{a}H_{a}A_{a}OI_{a} + 8 H_{a}O = C_{a}H_{a}A_{a}O(OH)_{a} + 4 HOI_{c}$$

 $C_{a}H_{a}A_{a}OOI_{a} + 9 H_{a}O = C_{a}H_{a}A_{a}O(OH)_{a} + 9 HOI_{c}$

Die Isolierung der Tetre- baw. Oxychloride kann umgangen werden, indem man ihre Bildung und Zersetung in einer einzigen Reaktion vornimmt: su diesem Ende behandelt man die Chlorareine bei Gegenwart von Wasser mit Chlor:

$$O_{a}H_{a}A_{b}Ol_{a} + Ol_{a} + 8H_{a}O = O_{a}H_{a}A_{b}O_{a}H_{a} + 4HOl.$$

Disser leintere Vorgrang kann auch als eine Oxydation aufgefaßt werden, und teinschlich läßt sich das Chlor durch andere Oxydationsmittel erseinen, z. B. durch Wasserstoffsperoxyd:

⁷⁾ In dem Bartsehen D.R.P. 254092 [Rep. Chem. 1912, 651] ist die Einwirkung von Magnesius magnesius transportet und Angestunkerbenat neutralisierte Disnoverbindungen bei Gegenwart von Katalysatoren beschieben. Der Beskilonsverlauf soll dabei ein anderer sein, doch wird über die Ratur der entstahenden Organischen Anserverbindungen zieles Rüberte mitgetellt.

Bertheim, Handbuch fer ergenischen Anserverbindungen.

Die hierher gehörigen Arsinskuren verlieren in der Wärme 1 Mol. Wasser und gehen in ihre Anhydride über, die dem Nikrobensol (bzw. dessen Homologen) analog susammengesetst sind:

 $O_aH_aA_BO_aH_a - H_aO = O_aH_aA_BO_a$.

Phenylarsinsture, C.H.AsO.H. Zur Dersiellung zarlegt man das Tetrachlorid oder Oxychlorid mit Wasser [La Coste, Michaolis, A. 201, 203]. Einfacher ist es, das Phenylchlorarsin, C.H.AsOl, mit Wasser zu übergießen und Chlor einzuleiten, his die Celtropfen verschwunden sind; aus der Lösung gewinnt man die Sture durch Bindampfan, Umkristallisieren und Trockmen über Natronkalk [Michaelis, Loeaner, B. 27, 265]. Will man größere Mengen Phenylarsinsture bereiten, so geht man zweckmitßiger von der p-Amino-phenylarsinsture aus, diszotiert dieselbe und ersetzt die Diszogruppe durch Wasserstoff [Bertheim, B. 41, 1655]. Phenylarsinsture entsteht auch (als Kaliumsals), wenn man Isodiszobenzolkalium in währiger Lösung mit Kaliumsals), wenn Aufhören der Stickstoffentwicklung erhitet [D.R.P. 250264, C. 12, II, 882].

Die Säure bildet lange Säulen oder kompakte Drusen, die in kaltem Wasser siemlich, in heißem sehr leicht klalich eind und eich auch in Alkohol lösen); sie schmehen um 158°, nicht gans scharf baw. nicht gans vollständig, well die Säure beim Erhitzen in ihr (nicht schmelsendes) Anhydrid übergeht. Phenylamineture ist im übrigen recht beständig, s. B. gegen konzentrierte Salpetersture oder Salzeturegas [La Coste, M.]. Phosphorige Säure reduziert bei 180° zu Arsenobensol [Michaelis, Schulte, B. 15, 1954], nassierender Wasserstoff zu Phenylars in [Palmer, Dehn, B. 34, 3598]. Zersetzung durch schmelzendes Kali: La Coste, A. 208, 9; durch Erhitzen auf 320°: Dehn, Am. 40, 117. Phenylarsinsture wirkt stark giftig [Schulz, B. 19, 91; Arch. f. experim. Pathol, u. Pharmakol. 11, 147].

Salse der Phonylarsinehure [La Uoste, M., A. 201, 206].

Die stack soure, währige Löung der Phenykunteshure wird durch ein Mol. Kali neukulisiert. Des Kaliumesals ist jedoch nicht kristallinisch su erhalten; des Ammontals ist sehr unbeständig. — Baures Bariumeals, (C.H.AcO.H.) Ba. Man löst die Stare in Buryiwasser, fällt den Uebenehuß mit OO, ses und konnetriert das Flitzet; oder men erhilet die konnentrierte Löung der Stare mit Burium-chlorid und Ammontals. Birahlig gruppierte, kurse Madein, leicht löslich in kuliem, wuniger in beifem Wasser. — (C.H.AcO.H.) Gas die konnentrierte, Calciumoblarid ant-baltunde Löung der Amineture wird mit so viel Ammontals versetzt, daß die Beaktion noch schwack samer bleibt. Feine, purimmitergibseende Blütchen, schwer löslich in Wasser, — C.H.AcO.Ga.+9H.O. un Büscheln verschigte Madein, resultiert durch Uebenschiehum einer kalium, wurdtuurten. Mischung aus Caleiumehlorid und Antimiture mit Ammontals. — C.H.AcO.Mg. entsteht mei der Stare durch Erhößen

^{&#}x27;) Ueber die Läslichkeit bgl. Dehn, Me Grath, O. Ob, I. 1801.

mit Magasalamisahung [Dahn, Ans. 28, 197]. — Die Schwarmstallantes der Phenylarrimeters erhält man als schwer Beliebe Mederschläge durch Umsetzung der mit Albali (Aumonish) neukalisistisu Sikus mit Metalleslesu; Q.H.AsQ.Eu [Bertheim. B. 41, 1886]. — C.H.A.O.Ou, blengrings Riedenschlag, bildet gebrockest ein hallgrings Pulver. -- C.H.AsO.Pb. welfer, voluntainer Hiedemching. -- C.H.AsO.Ag. perlumitargilasande Tifelchen oder weißes, mikrokriejallisisches Pulver [Michaelis, A. 890, 998].

Neter der Phenylareinsbure aussehen durch Erklisse von phenylandsmarem Süber in Asther mis der berechneten Mange Jodalkyl am Rücklinfikähler, Rie nerfallen schon durch Wasser leicht in Saure und Alkohol [M., A. 890, 294]. --Dimethylester, C.E.AsO(O.CH.)., farbloss, unanguashm rischende Fittedgheit, eledes bei 1880 unier 95 mm Drack. — Disthylesier, C.H.AsO(O.C.H.)... Bd. 168 ble 170° unter 15 mm Druck.

Phonylarsinasure-anhydrid, C.H.AsO. Bildung am der Stare durch lingerts Trocknes bei 140°. Welfes, amorphes Pulver, sessetzt sick, ekne su achmelson; sieht an der Luft kein Wesser an, löst sieh jedoch in Wesser zu Phenyl-

probetture [Le Coste, M. A. 201, 905].

2-Methylphenylareinskure, o-Tolylareinskure, C.H.(CH.)AsO.H. entriebt aus dem Teire- oder Oxychlerid durch Zernetzung mit Warner. Feine verfilisia odar su Hüsebeln vereinigia Nadalu, die bai 188° su erwalahen beginnen, bai 150-160° klar geschmoken sind [La Coste, M., A. 201, 255]. Balse [ebenda, 8, 927--959]: (U.H.A.O.H),Ba, hristallinische Krasten. -- O.H.A.O.O., hristallinischer Mischerschlag. - C.H.AsO.Ag. amorphe, welfe Fillung.

2-Methylphenylarsinsaure-anhydrid, C.H.(OH.)AsO. Bei 105-1100 erleidet die o-Tolykrahaltere keinen wasseiliehen Gewiehtsverinst (Untersehied von der p-Slare). Durch längures lichtigen auf den Schmelspunkt geht als jedoch ins Ankydrid über, das als welle, midenglimmeds, kristallinische, bei wellmein Erhimen richt mehr schmehends Masse erhalten wird [La Conte, M., A. 201, 250].

8-Methylphenylarsinellure, m-Tolylarsinellure. Daminling and dam Tetrachlorid und Wasser. In Bischeln gruppierte Radeln, die bei 180° schmeinen. Die Subeigen gebreiles mach beim Erklime mit Wasser, bever sie sich 18th M., A.

890, 598].

C.H.AsO.H(NH.), kristallinische Krusten. — C.H.AsO.Cu., Billitaben. — C.H.AsO.Ag., weißer Mederschieg. - C.H.AsO.Co., hellblase Fallung. - Das Phanylhydrasineals, Q.H.AsO.H., H.H.Q.H., scheidet eich bei Erneis von Phenylhydrasin sur wilfeigen Liteung der Stare aus mid kristellielert aus Allenhol in gillnemien Hütteben.

8-MethylphenylarsineLurennbydrid enisieki ans der filme in reinem

Zoniani emi bei 200—200° [M., A. 666, (20].

4-Methylphenylarsinsture, p-Tolylarsinsture, whd darch Zadegung des Teira- oder Oxygeloride mit Wasser ethalian [La-Coute, M., A. 201, 236]. Ewselembliger sehmilist man p-Tolylchlorarsta unter Wasser und laites so lange Chlor ein, bie das Oel verschwunden ich euch durch Wasserstiffenperunyd oder fielpeterellere libb sich des Chlorareis ser Archeliere oxydieren [M., A. 250, 805] *). Diese hrietallielert aus Wasser in langen ditunta Hadeln, die beim Erhitzen weder erwelchen noch schmelnen; gegen 500° beginnt die Zemeinung. Bei 95° werden die Nadala maté und geben nach kurnen lichtings auf 105-110° vellig in des Anhydrid fiber [vgl. das differente Verhalten der beiden isteneren Staren]. -- C.H. AsO. H.K.: nicht

^{. 1)} Damiellung der p-Tolyiquinelunt une dissotiertem p-Tolyidin und Ruislummeniji D.R.P. 200264, C. 12, II, 862,

kristallisisch, surfließlich. — [C.H.AsO.H.].Bu: fisine Nadeln. — [C.H.AsO.H.].Cu: perimettanglitusende Billitchen. — C.H.AsO.Cu: blangrüner Medamehlag. — C.H.AsO.Ph: welle Fillung. — C.H.AsO.Aga: weller Medamehlag, der beim Kochen mit verditunten Alkohol kristallistisch wird [Le Coute, Michaelis, A. 201, 268—261].

Bensylarsinsture; Q_tH_t , GH_t , AsO_tH_t , soblicit sick den Arsinsturen der Fehreihe (s. d.) an und wird demonsprecisud auch der "Meyerschen Benktion" erhalten:

C.H.OH.OI. + Ma.A.O. = C.H.OH.A.O. No. + NAOL

Die Säure bildet lange, giltmende Madeln vom Sm. 167°. Sie unterscheidet sich von den anderen Ambaltum durch größere Zersetslichkeit: so entsteht bei Mixwirkung von kommunisterer Sakufure Bemylchlocht und arunige Säure [Dahn, Mo Grath, O. 06, I, 1601].

Weiters hamelege Arylareinstures. Tabello 10.

Rame and Formal	Em.	Àlldimgevelen	Literaturangaben		
2,4-Dimelbylphenyl- [m-Xylyl]-areinelure O _a H _e (OH _e) ₂ AsO _a H _e	210*	Aus dem Tekneklerid mit Wasser; aus dem Chler- ands durch Wasserstoff- superoxyd in Einsurig. Durch Oxydstion des Chlor- arsins oder Ardnoxyds an fauckter Luft	M., A. 880, 888		
2.5-Directly/phony)- (p-Kylyf)-unimalizre O ₄ H ₂ (H ₂) ₂ AnO ₂ H ₂	928*	Das Chlorarain wird bei Gegenwart von Wasser in der Wärme seis Ohlor behandelt	Ebenda, B. 886		
S.A.S. Trimethylphonyl- [Pandonunyl]-architectus (L.H. (OH.), AnO. H.	584.	Das Chloramia wird mit Wasser und Calor be- lumdelt	Hoenda, S. 840		
4-inopropylphonyl- [p-Quayl]-azatanilana G _p H _z (Q _p H _z)AnO _p H _g	152*	Analog	Ibenda, 8, 840		
Ture, Butylphenyl- exameters C,H,(C,H,)AsO,H,	198*	Dae Chlomania, wird in Reconglitung mit H ₂ O ₀ oxydian	Ibends, 6. 842		
1-Raphiyi(s-Kaphiyi)- aminature C _{at} H ₄ AsO _a H ₆	197*	Am dem Tetrachlorid und Wasser	Kalbe, B. 11, 1808		
S-Naphiyi(S-Haphiyi)- turkadara O ₁₀ H ₁ AsO ₁ H ₂	155*	Analog	M., A. 230, S44		
Biphenyl-p-aminakara, 4-Phanyllamol-aminakara C _a H _a , C _a H _a AnO _a H _a	975*	Das (robs) Chloractin wird in Hamily wit H ₂ O ₃ caydins	Lettermann, Dies, S. 50, Rostock 1911		

Benzol-1,4-disrainskure, p-Phenylen-disrainskure, C₂H₄(AsO₂H₂). Wie aus diszotierten Arylaminen durch Hinwirkung von arseniger Skure Arylaminekuren enistehen, so bilden sich aus diszotierten Aminoarylarsinskuren mit arseniger Skure Aryldiarsinskuren. Dementsprechend wird die Benzol-p-disrainskure durch Diszotieren von 4-Aminophenylarsinskure und Behandeln mit Natriumarsenit (unter Zusatz von Natronlange) erhalten. Kristelle, in kaltem Wasser wenig löstich [D.R.P. 250 264, C. 12, II, 882].

b) Primere Areinseuren mit substituiertem Kohlenwasserstoffrast

Die Gruppe der aubetlitukerten primären Arykarsinverhindungen, die bis etwa sum Jahre 1906 mur wenige Vertreter sählte, hat sich seitdem außerordentlich erweitert. Den Anstoß dezu gab die systematische, chemotherapeutische Bearbeitung des Arsengebistes durch Ehrlich, der sum Zwecke der biologischen Erprobung von seinen Miterbeitern immer neue Verbindungen hemiellen ließ. Brmöglicht wurden die sahlreichen Synthesen sher eres, nachdem Ehrlich und Bertheim in den beim Erhitzen primitrer Amine mit Arseneture eniziehenden Substanzen die resktionsfähigen Amino-aryl-arsinsauren (a. d.) erkannt hatten. Von hier ans führte der Weg zu zahlreichen aubetiknierten Arsinelturen. Aben Hhrlich erkannte im Verlaufe seiner Untersuchungen, daß die Verbindungen mit dreiwertigen Arsen im Heilverneh denjenigen mit fünfwertigem bei weltem überlegen sind. Daraufhin wurden dann die erhaltenen neuen Areinesteren, sum großen Teil mit Hilfe neugeschaffener Methoden, in die entsprechenden substituierten Arsine, Chloraraine, Arsinoxyde, geschwefelte Produkte, und namentiich in die Arsenoverbindungen übergeführt, welch leistere zu gens besonderer biologischtherapentischer Bedeutung gelangten. Der Hauptwert der substituierten Areinsturen liegt also derin, delt sie des Ausgengemeteriel derstellen für die Synthese anderer, therapeutisch wirkunger Substanzen. Doch haben anch gewine Arsinskuren als solche, baw. in Form three Sales, Hingang in die Medizin gefunden.

a) Helogenierte Arylareinskuren.

4-Ohlorphenylar sinskure, Cl. C.H., AsO.H., p-Aminophenylarsine wird in salmaurer Löung dissotiert und die Dissogruppe nach Gattermann mittels Kupferpulver durch Chlor emetzt. Man isoliert das Produkt als Kupferpulz (blangrüner, wasserunföslicher Riederschlag). Durch Umknehen desselben mit Baryt, Ausfällung des überschünigen Bariumhydroxyds mit Kohlensture, Filtrieren und Konsentrieren erhält man des in weißen Blättelien kristallisierende saure Bariumsalz,

[CL.O.H.A.O.H].Ba [Bertheim, B. 41, 1856 und D.R.P. 205449, C. 09, I, 600].

4-Bromphenylarsineäure, Br. C₂H₄. AcO₃H₅. Deraiellung durch Einwirkung von Natziumarsenis auf dissociaries p-Bromanilin. Weiße Nadeln, schwer löslich in Wasser, leichter in Methyl- und Aethylalkohol [D.R.P. 250 264, C. 12, H, 882].

4-Jodphenylarsinsture, J. C.H., AsO.H., enterth durch Diasotieren der p-Aminophenylarsinsture und Breats der Diasogruppe durch J mittels Jodwansentoff; nebenbei entsteht infolge der reduzierenden Wirkung des Jodwansentoffs 4-Jodphenyl-dijodersin, J. C.H., AsJ., Die Sture hildet feine, rötlichweiße Nadeln, die sich in Alkalian sowie in heißem Alkohol leicht lösen [Mameli, Patta, C. 09, I, 1901; 09, II, 1856]. Ueber Turksität und pharmakologische Wirkung der Sture sowie ihres Natrium-, Quecksilber- und Bilbersalzes vgl. Uhlenhut, Manteufel, C. 09, I, 782; Blumenthal, Jacoby, C. 09, I, 1177; Blumenthal, C. 10, II, 1818; Mameli, Patta, C. 11, II, 698.

4-Ohlor-8-methylphenyl-arsineture, Ot. C₂H_c(CH₂)AsO₂H_c, Nadeln vom Sm. 180°, wird am 4-Amino-8-methylphenyl-arsineture durch Behandeln der Disnovatikadung mit Knyffsrekkerår arhalism [D.R.P. 948-886, O. 12, I, 1692].

? Ohlor-2,4-dimethylphanylarsinsäure, Ol. Q.H.(CH.), AsO, H., Behandali man Dimethylphanylahlorarsin, Q.H.(CH.), AsOl, bel Gegenwart von Wasser mit Ohlor, so findet gleichseitig Oxydation sur Arabathure und Ohloriarung sinti; beim Erimiten kristalisiert die gechlorte Since in fateen Hadeln vom Sen. 1686. Der Vorgang ist bemerktnewert, well Phanyl- oder Tolylaminekore unter gleichen Umständen nicht ohloriart werden [Michaelin, A. 320, 384].

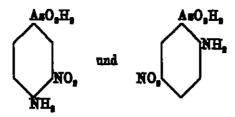
??Dichlor-9,4-disasthylphanyl-arsinskure, Ol.: Q.H(UH.),AsO,H., satstalt durch Blaisten von Ohler in sine Benedigineng von Dimethylphenylchler-

amin, Belon[let bel 198º [M., A. 200, 284].

f) Nitro- und Nitro-halogen-substituierte Arylareinsturen.

2-Nitrophonylarsinskure, NO₂. C₂H₂. AsO₃H₄. Derstelling durch Erhitem von c-Nitroisodianobenschatzium mit Natriumsmenit in währiger Lösung his sum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Man skuart an, dampft ein und extrahiert das Produkt mit Alkohol. Weiße Nadeln (ans Alkohol oder Wasser), wenig löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Asther. Bei höherer Temperatur verpufft die Säure, ohno verher zu schmeisen [D.B.P. 250 264, C. 12, II, 882].

8-Nitrophenylarsinslure, NO₂. C₆H₄. AsO₆H₅, words von Michaelis durch Kochen von Phenylarsinslure mit 100% iger Salpeterslure und Eingießen in Wasser [Michaelis, Loesner, B. 37, 265], sowie durch Mitrieren der Phenylarsinslure mit Salpeterschwefeltellure [A. 330, 294] erhalten. Die Stellung der Mitrogruppe sum Areinslurerest ermittelten später Bertheim und Bende, indem sie sie den ihrer Konstitution nach fietgelegten Mitro-amino-phenylarsinsluren



durch Dissotierung und Erseis der Dissogruppe gegen Wasserstoff siele-Nitrophenylarsinskure derstellten und diese mit der Michaelisschen Sture identifisierten [B. 44, 8297].

Die Sture bildes dünne Blättehen des rhombischen Systems, die sich in heißem Wasser leicht, in kaltem wenig lösen und sich oberhalb 280° zerzeinen. Die Alkalizalze lassen sich nicht kristallisiert erhalten.

Das Calciumsalz, NO₂.C₂H₄AsO₂Ca + H₂O₃ fuine gitmends Bilitichen, entetakt durch Kochen der Sture in wäßriger Löung mit Calciumkarbonat. — Saures Bariumsala, [NO₂.C₂H₄AsO₂H]₂Ba, kristallinische Krusten, durch Löun der Sture in Barytwaner, Hatfurung des Bariumüberschusses mit Kohlenslure und Konnentrieren des Filtrain. — NO₂.C₂H₄AsO₂Ou + H₂O, kristallinischer Hiederschlag, extetakt durch Erhiten der Sture mit Kupfterschlat in währiger Löung. — NO₂.C₂H₄AsO₂Ag, welßes, amorphes Pulver, wird aus der mit Ammoniak neutralisierten Löung der Sture durch Silberfürst gefällt [B. 27, 267—265].

Eine isomere Eitrophenylareinsture soll nach Michaelis [A. 500, 294] in geringer Menge neben der Meinsture entstehen, wenn Phenylareinsture (1 Tell) mit kommitterter Selpsionsture (5 Telle) mit kommitterter Selpsionsture (5 Telle) mit kommitterter Selpsionsture (10 Telle) im Bohr unf 155—165° währund 8 Stunden erhitzt wird. Diese Hitrosture soll in rehum Wanner nicht lösich sein.

8-Nitro-4-chlorphenylarsinsäure, NO₂.C₂H₂(Cl).AsO₂H₂, wird aus 4-Chlorphenylarsinsäure durch Nitrieren erhalten und bildet weiße Blättehen, die sich beim Erhitzen unter Verpuffung zuweisen. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird Chlor gegen Hydroxyl ausgeinnscht, und es entstaht die technisch wichtige 8-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure (s. d.) [D.R.P. 245 586, C. 12, I. 1529].

8-Nitro-4-Methylphenyl-arsinsture, Nitrotolylarsinsture, NO₂.C₄H₂(CH₂)AsO₂H₂. Zur Derstallung nitriert man p-Tolylarsinsture mit Salpetarschwefelsture. Das Produkt bildet schöne, seideglänsende Nadeln oder kleine Schüppehen, die noch nicht bei 300° schmelzen [Michaelis, A. 330, 891].

Die Sulue werden im allgemeinen nach den gleichen Methoden erheiten win diejenigen der Mikrophenyintelnekere. Beschrieben stadt MO₂, C,H,AsO₂Ca + H₂O₃ [MO₂, C,H,AsO₂El₂Ba, MO₂, C,H,AsO₂Ou + H₂O₃ MO₂, C,H,AsO₂Ca, MO₃, MO₃, C,H,AsO₂Ca, MO₃, MO

8-Nitro-4-chlor-5-methylphenyl-ersinskure, NO_s.O_sH_s(O)(OH_s).AsO_sH_s, resultiers durch Nitrieren der 4-Chlor-m-tolylareinellure. Gelbliche Nadeln vom Sm. 810°. Tauscht beim He-

whemen mit Alkalilange Ohlor gegen Hydroxyl ans unter Bildung von Nitro-kresolarsinskure [D.R.P. 245586, C. 12, I, 1522].

P-Nitro-2,4-dimethylphenyl-arsinsaurė, NO.. C.H. (OH.). AsO.H.

Man löst 2,4-Dimethylphenylarsineture in kultur, rauchender Salpetersture, gießt in Wasser und verdampfs auf dem Wasserbad. Weiße, kurse Nadeln, die bei 207° schmeken, über 806° sich unter Verpuffung zersetzen [Michaelis, A. 320, 884].

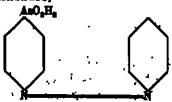
?-Nitro-2,5-dimethlphenyl-arsinsEure, NO., C.H.(OH.), . AsO.H..

2,5-Dimethylphenylarsinsture wird in einem starken Ueberschuß kalter, 100% iger Sulpetersture aufgelöst, darauf wird mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbad eingedampfä. Lange, galblichweiße Nadeln vom Sm. 205° [Michaelis, A. 820, 889].

4-Nitrophenylarsinshure, NO₂.C₂H₄.AsO₂H₃. Darstellung durch Einwirkung von arseniger Shure oder Natriumarsenit auf dissotiertes p-Nitranilin. Das Reaktionsprodukt wird aus Wasser umkristellisiert; es ist in Alkohol leicht lüslich [D.R.P. 250264, C. 12, II, 882].

- 7) Nitroso-, Azo- und Azozybenzol-arsibakuren.
- 4-Nitroso-phenylarsinskure, NO. C.H. AsO. H., entsisht, wenn men eine neutrale oder schwach alkalische Lösung von. 4-aminophenylarsinsaurem Natrium mit neutraler Sulfomonoperaturelösing oxydisti. Beim Anakuem scheidet sich die Nitrososiure in feinen, schwach gelben Nitelehen ab, die sich in heißem Wasser leicht, schwerer in kaltem mit intensiv dunkelgrüner Farbe lösen; bei 180° fürben sie sich braun, später schware, bei noch höherer Temperatur tritt Verpuffung unter Feuererscheinung ein. Bei gelinder Reduktion entsteht 4-Amino-phenylarsinoxyd, mit energischeren Reduktionsmitteln, wie Natriumhydrosulfit, 4,4'-Diamino-arsenobensol. Der Körper seigt alle typischen Rasktionen der Nitrosogruppe; insbesondere läßt er sich mit primären Aminen zu Asoverbindungen und. mit Hydroxylamin zum Antidiasotat, H₂O₂As. O₂H₄. N = N. OK, kuppeln, welch leizteres mit Komponenten glett zu Asofarbstoffen zusammentritt [Karrer, B. 45, 2065; 2859, P. Anm. K. 50826, Kl. 12].

Asobansol-p-artineaure,



Darstallung durch Kondensation von 4-Ritrosophenylausbesture mit Anilin in Riccesig und Fällen mit Acther. Brumes, amorphen Pulver, leicht Relich in Alkalien, Alkalikarbonaten und Americak, sehwer lönlich in Wasser und verdünnten Staren (Karrer, B. 48, 2869).

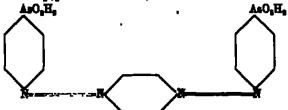
Asobensol-p,p'-diarsinsaure

AsO₂H₂

AsO₂H₂

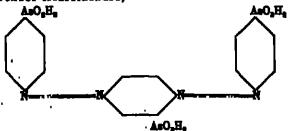
Existable entaprechend der verbeschriebenen Verbindung, wurs nam 4-Mitrosophenylaminakere mit 4-Aminophenylareinskure kondensiert. Dunkelbramen Pulver, leicht lüdigk in Alkalien, sahwer Beliek in kultem Wasser und vertiftnisse Minaralsturen, läglich in konsentrierten Minaralsturen (mit purpurreter Farbe) [ioc. cit.].

Disasobensol-p,p'-diarringRure,



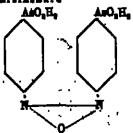
Aus 4-Mitrosophenyl-aminature und p-Phenylandiamia. Schwarzes Pulver mit metallischem Oberffishengianu. In Alkali mit rothrumer, in kunnentrierten Starta mit roter Ferbe Belieh.

Disasobensol-triarsinature,



Aus 4-Mitroso-phenylaminature und p-Phenylandiaminarsinakure. Schwarzes Pulver mit dunkelgrünem Oberflichemenhizmer, in Alkali mit denkelbramer, in konsemiriaries Skare mit purpurreter Farbe löstich [los. ett. S. 2866].

Asoxybensol-p,p'-diareinshure

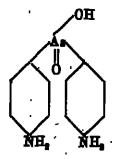


wurde von Beispenstein erhalten durch Oxydation von 4-Aminophenylandures mit Furrieysuhaliem in alkalischer Lösung. Die Stare wurde als Bariumsals inliert, am wolchem noch des Dinatriumsals, ein brümbiehes Pulver, dargestellt wurde [J. pr. (5) 86, 267].

Amino-aryl-arsinshuren.

Die meisten Amino-arylareinsturen erhält man durch direkte Synthese, indem man primtre Amine mit Arsensture verschmikt. Bereits im Jahre 1868 hatte Béchamps [C. r. 56, I. 1178] beim Erhitem von arsensaurem Anilin eine kristallisierte Substans erhalten, die er jedoch für Orthoarsenstureanilid, C.H., NH. AsO(OH), ansprach. Den wahren Reaktiousverlauf erkannten Hhrlich und Bertheim [B. 40, 8293]; sie seigten, daß das Béchampsache Produkt den Arsensturerest sowie eine primtre Aminogruppe an den Bensolkern gebunden enthält, also eine Aminophenylarsinsture, H.N. C.H. AsO, H., ist 1). Den Proseß, der zu ihrer Bildung führt, stellten sie in Parallele mit der Entstahung der Sulfanilature beim Erhäuen von achwefelsaurem Anilin, beseichneten ihn daher auch als "Arsenierung", die Reaktionsprodukte als "Arsanilsturen". Die Reaktion ist dann in der Folgeseit, imbesondere von Benda, eingehend untermeht worden.

Meist ist es vorteilhaft, zur Arsenierung einen Ueberschuß an Amin anzuwenden; die Beaktion vollzieht zich im allgemeinen bei 170 bis 200°. Zur Auferbeitung der Schmelze gießt man in Wasser, macht alkalisch und entstant unveründertes Amin. Nötigenfalle wird jetzt zunächst durch Berythydret Arsensture und gebildete arsenige Sture niedergeschlagen, dann durch passenden Zussiz von Salzzture die rohe Arzinsture gefällt [vgl. Benda, Kahn, B. 41, 1674; Benda, B. 48, 8681]. Diese ist häufig durch eine sekundäre Arzinsäure verunreinigt, die nebenhar dadurch entsteht, daß 1 Mol Orthogrammanne mit 2 Mol Amin resgiert [vgl. Benda, B. 41, 2876 ft.]. Beispielsweise im Falle des Anline hat dieses Nebesprodukt die Konstitution



¹⁾ Vgl. unior .4-Aminophonylaraineaure" und .4-aminophonylarainnauros Matrium".

einer Diamino-diphenylarsinellure. Zur Reinigung löst man die rohe Arsinellure in so viel starker Natronlauge, daß die Flüssigkeit gerade schwach alkalisch auf Leckmus resgiert; aus dieser Lösung fällt Alkohol im wesentlichen nur das Natriumsals der primeren Aminoarsinellure, während die Verunreinigungen, insbesondere die sekunderen Verhindungen, in der Mutterlauge bleiben.

Bei der Arsenierung des Anilins tritt der Arsensturerest in die pero-Stallung sum Stickstoff. He folgt dies son der Tatmahe, daß die gebildete Amino-phenylarsinsture beim Erwärmen mit Jodkalium und wäßriger Schwefelsture glatt in para-Jodanilin übergeht [Hhrlich, Bertheim, B. 40, 8294; 8297]. Mit Hilfe derselben Besktion ist festgestellt worden, daß auch im Falle der Anilinhomologen (und substituierten Aniline) der Arsensturerest stets die para-Stellung sum Stickstoff sufrucht, sofern diese frei ist. Ist die para-Stellung beseist, so erfolgt entweder überhaupt keine Arsenierung, oder der Arsensturerest tritt in die ortho-Stallung, es werden ortho-Arsenslaturen gebildet, meist allerdings mit schlachter Ausbeute [Benda, B. 42, 8619 und 44, 8294].

Auf die außerordentliche Beaktionefähigkeit der Amino-arylareinsturen, die die Grundlage für sahlreiche Synthesen bildet, ist oben sehen hingewissen worden. Besonders hervorgshoben sei hier die Diasotierbarkeit; der Diasotierungsprozen verläuft vielfsch so gistt, daß der Nitzitverbrauch zur quantitativen Bestimmung der Arzinsture dienen kann [Benda]. Die Diaso-arylareinsturen zeigen einerseits die typischen Diasospaltungen, anderseits kuppeln sie mit Asofarbetoffkomponenten zu Farbetoffen, die — selbet bei Verwendung basischer Komponenten — infolge Anwesenheit des Arzensturerestes alkalilöslich sind.

Ortho-Amino-aryl-arsinshuren, ortho-Arsanilshuren.

2-Aminophenyl-arsinsture, o-Arsanilsture, NH₂. C₂B₄AsO₂H₂, wurde von Benda [B. 44, 8804-8808] auf komplisiertem Wege erhalten. Hr ging aus von der 2-Amino-5-nitrophenyl-arsinsture (s. d.)

NO A O H

Die Aminogruppe wurde durch den Oznleiturerest geschützt, hierauf die persettedige Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert, leiztere diesetiert und durch Wesserstoff ersetzt:

Man gelangte so also sum Oxalylderivat der o-ArsanilsEure, das dann durch Verseifung die o-Amino-phonylarsinskure selbet Heferte. Sie bildet Nadeln vom Sm. 158°, die sich schon bei gewöhn-Heber Temperatur reichlich in Wasser lösen; spieland Relich sind sie in Alkalisa und in Sturen, sowie in Methyl- und Asthylalkohol, leicht in Bisensig, nur spurenweise in Aether. Beim Erwitzmen mit Jodkalium und verdinnter Schwefalsture geht die Sture ashr leicht unter Absoeltuna des Arsenrestes in p-Jodanilin über, woraus die Konstitution falgt. Von den beiden Isomeren unterscheidet eich die ortho-Verbindung suber durch ihre weit größere Löslichkeit in Wasser und den medrinaran Schmelspunks anch durch thre hohere Toxisists und durch fire geringere Beständigkeit: so erfolgt die Umwandlung in o-Jodanilin sehon bei niedrigerer Temperatur als bei der para-Verbindung, so tritt sehon beim Erhitzen wildriger Lösungen der ortho-Shure, wann dieselbe nicht völlig rein ist, Geruch nach Anilin auf. Im :thrigen abor ist die o-Amenileftere ihren Isomeren recht Ehnlich, so läßt sie sieh nementlich scharf mit Kitzit titrieren. Die Diaunverbindung kuppels mit β-Naphtal in sodsalkalischer Lösung zu einem orangen Farbstoff; betupft man diesen auf Filirierpapier mit einem Tropfen nit Retronlange, so wird ar gelber oder, bei größerer Konsentration, kaum sichtbar vor Endert, während die entsprechenden Farbetoffe aus steteund para-Sture unter gleichen Bedingungen nach sehmutzigrot bis violetirot umschlagen.

Von Salaen der ortko-Reiho hat Benda [lot, cit.] des Bariumsala erhalten durch Fillen einer auf Lackmus neutralen Lösung der Sinre in Barythydrat mit Almhol; stinsplinsender kristallinischer Riederschlag. Durch Fällen einer neutralisierten Lösung der Sinre mit Bilbernigste resultiert des Silbersala als weißer, künig-amorpher Riederschlag, der sich alshald in gillnessede Riedelchen verwandelt.

5-Ohlor-2-aminophenyl-arsinskure, NH_s. C_sH_s(Cl)AsO_sH_s wards durch Arsenierung von p-Ohlorunilin arhelian. Madele, warig löslich in kalizen, leicht löulich in heifem Wasser und Alkohol, sehr leicht in Methylalkohol. Sm. 207°, bei raschem Erhimm [Benda, B. 42, 3622].

5-Nitro-2-aminophenylareinsaure, p-Nitranilinarainsaure:

Diese Sture wird durch Arsenisren von p-Nitrosnilin dargestellt [200 g Arsensture, 700 g p-Nitrasilin, Temp. 210°]. Da die para-Stellung zur Aminogruppe besetzt ist, tritt der Arsensturerest in die artio-Stellung. Während aber sonst in solchen Fällen die Arsenierung schwer, d. h. mit schlechter Ausbeute, erfolgt, wird das p-Nitrasilin verhältnismäßig leicht arseniert. Das Produkt bildet schöne, orangegalbe, glänzende Prismen, die bei 285—286° unter Zerseisung schmelsen, in kaltem Wasser wandg, in heißem, sowie in Alkalien, Alkohol, besonders aber in Methylalkohol leicht Relich sind. Beim Erhitsen mit Jodkalium und Schwefelelure wird Jod-p-nitranilin

vom Sm. 105° arhalten, woraus die Konstitution folgt. Die p-Mitranilinarainature ist, wie oben ausgeführt, Ausgangsmaterial für die Bereitung der o-Arsanilature, Durch Beduktion läßt sie sich in p-Phanylendiaminarsinsture (s. d.), durch Brwitzman mit Albeitlange unter Austausch der Aminogruppe gegen Hydroxyl in 5-Nitro-2-oxy-phanylarsinsture (s. d.) überführen. Endlich läsfert füre mineralspure Lösung mit Natriumnitzis glate die leicht läsliche, kaum gefärbte Diamoverbindung [Bands, B. 44, 8992—3295; D.R.P. 243 693, C. 12, I., 769]; aus dieser resultiert durch Ernats der Diesegruppe gegen Wasserstoff m-Nitrophenylarsinsture.

2-Amin e-5-methylphenylarsinskure, NH₂, O₂H₃(OH₃)AsO₂H₃, verfilste Nkdalohen vom Sm. 176°, wenig Kelich in keitem, leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, spielend in Methylalkohol, entsteht durch Atsanderen von p-Teknidin [340 g p-Tohnidin, 60 g Arsenskure, Temp. 195 bis 200°] [Benda, B. 42, 8621].

2-Amino-8,5-dimethylphenylarsinsaure

Derwiellung durch Armenierung von m-Xylidin. Mikrokristallinisches Pulver vom Sm. 199—200°. Geht durch Erhlissen mis Jodkalium und wäßriger Schwefelsture in des Jodxylidin

vom Sm. 64---85° über, worsne die Konstitution folgt [loc. cit. S. 8622].

Mets-Amino-aryl-areinsauren.

8-Amino-phenylarsinsture, Metarsanilsture



Michaelis war es nicht geglückt, die durch Nitrieren von Phenylarsinsture erhaltene Nitrophenylarsinsture (s. d.) sur Aminosture zu reduzieren [B. 27, 268; A. 290, 294; B. 41, 1516]. Die Schwierigkeit besteht darin, das Reduktionsmittel im allgemeinen nicht nur die Nitro-, sondern auch die Arsensturegruppe angreifen; so reduziert z. B. Schweislwasserstoff die Mitrogruppe zur Aminogruppe, aber unter gleichseitiger Schweislung des Arsensturerests. Bertheim gelang es nun, diese Nebenwirkung durch eine gesignite Entschweislung nachträglich wieder aufzuheben und so aus der Mitrosture die entsprechende Amino-

sture zu erhalten. Dies erreichte er dann noch auf einem sweiten Woge, indem sich nämlich im Natriumamalgam ein Reduktionsmittel fand, welches die Nitrogruppe in die Aminogruppe verwandelte, ohne den Areensturerest zu verändern. Diese Methode ist später auch auf andere Nitrogruppatieren übertragen worden.

Die Konstitution der so erhaltenen Aminosture war anfangs sweifelhaft, da einerseits damals nur die perc-Aminophenylaminskure bekannt war, so daß das neue, mit dieser nicht identische Produkt die ertho- oder mete-Verbindung sein konnte, anderseits die Konstitution der Nitrophenylaminskure auch nicht festetand, wenn auch Ehrlich und Bertheim die mete-Stellung für wahrscheinlich hielten [B. 40, 8295]. Die Frage wurde endgültig beantwortet durch Bertheim und Benda [B. 44, 8297 ff.]; sie stellten aus den ihrer Konstitution nach festgelegten Nitro-amino-phenylarsinskuren

durch Braziz von NH₂ gegen H unsweifelhalte state-Nitrophanylaminakure, und aus dieser mete-Aminophanylaminakure her und identifizierten diese mit der aus Michaeliuscher Nitrophanylaminakure erhaltenen Aminophanyl-aminakure. Damis war die letztere als state-Verbindung erkannt.

Zur Darstellung der Metarantiskure mit Schwefelwasserstoff behandelt man die ammoniskalische Lösung der Nitrosture wiederholt mit dem Gas und dampft schließlich zur Trockne. Der Rückstand wird mit währiger Salasture sungesogen, der Ausung mit Natronlange übersättigt und nun in der Hitze mit Kupftrusts behandelt, wobei sich folgende Reaktionen abspielen (R = NH₂, O₂H₂):

$$BAsS_1 + 2Ou(OH)_2 = BAsO(OH_2) + 2OuS + H_2O;$$

 $BAsS_1 + 2Ou(OH)_2 = BAsO(OH)_2 + OuS + H_2O.$

Das Filtrat vom Schwefelkupfer wird neutralisiert und mit Zinkacetat versetzt; es fällt metaganilsaures Zink aus, das man nach dem Absugen und Auswaschen mit Soda in der Hitse zerlegt. Die alkalische, vom Zinkkarbonat befreite Filtesigkeit wird mit Schmäure neutralisiert und mit Hisessig stark sauer gemacht; die Metaganilsaure zeheldet sich dann als meist etwas gefärbtes Kristallpulver ab [D.R.P. 206844, C. 09, I, 968; Bertheim, B. 41, 1656].

Will man die Nitrophenyl-ersinsture mit Natriumamalgam redusieren, so liet men in reichlich Methylalkohol und digerieit auf dem

Wasserbad mit überschüssigem 4% igem Amalgam, bis damalbe völlig verbraucht ist. Nur verjagt man den Alkohol, nimmt mit Wasser auf und überskitigt nach dam Abtrennen des Quecksilbers mit starker Salsskure. Nach 12ständigem Stehen hat sich Kochsals und eine geringe Menge Nebenprodukt 1) abgeschieden, von dem man abfiltriert. Das Filirat wird mit konsentrierter Natriumacetstiösung verseist, bis die Reskion auf Kongo eben verschwindet: beim Impfen oder Reiben der Geführliche kristallisiert dann die Aminosture in reichlichen Mengen aus [vgl. loe, cit. sowie Bertheim, Benda, B. 44, 8899].

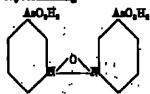
Bine weitere interesante Bildungaweise der Metaranileture hat Benda beebachtet [B. 44, 8809]. Behandelt man die 2,5-Diaminophenylarsinskure (p-Phenylandiaminarsinskure, z. d.)



in source Lösung mit 1 Mol Nikrit, so wird, im Gegensuis sur p-Phenylsn-diaminsulfosiure, die orthoutindige Aminogruppe diametert. Erreint man also jetzt die Diamogruppe durch Wasserstoff, was mit Alkohol unter Zuszis von Kupfarpulver bewerkstelligt werden kann, so resultiert m-Aminophenylarsinsiure. Um diese aus der Flüszigkeit zu isolieren, führte Benda sie mittals eines weiteren Mola Nitzit in ihre Diamoverbindung über und kuppelte diese mit β-Naphtol. Die Spaliung des erhaltenen, schwer löslichen Asofarbetoffs mittals Hydrosulfit lieferte dann (neben Aminonsphiol) reine Meiarsanilsiure. Diese Methode, Aminoerylarsinsiuren aus Lösungen und komplisierten Gemischen auf dem Wege über einen sehwer löslichen Asofarbetoff zu isolieren, leistet auch in anderen Fällen gute Dienste [Benda].

Die Metarsanilsture ist in Wasser schwerer löslich als die Persverbindung, demnach also sehr viel sehwerer als die Orthosture; sie erfordert en. 200 Telle kaltes und en. 50 Telle siedendes Wasser sur Lösung und kristallisiert aus der heißen Flüssigkeit in prüchtigen, derben, farhlosen Prismen vom Sm. 214° [Sm. der o-Sture: 153°; die p-Sture

^{&#}x27;) In scholat die Assayverhindung



__ __

servetst sich gegen 800 J. In Methylalkohol, in dem die beiden Isomeren leicht löstich sind, wie überhaupt in organischen Solventien, ist die Metasture sehr wenig löstich. Ihre Toxizität ist etwa die gistiche wie die der Paraverbindung. In chemischer Bestehung ist sie ausgeseichnet durch die größere Haftfestigkeit des Arsenskureresis am Bensolkern: im Gegensatz zu den Isomeren gibt sie beim Erhitzen mit Jodkalium und Schwefelsäure kein Jodanilin. Mit Bromwasser liefert sie eine gebromte Aminophenylarsinsäure, während Arsenilature unter diesen Umständen Tribromanilin und Arsensäure ergibt.

Im übrigen ist die Metarsenlisture ihren Isomeren ahnlich. So löst sie sich namentlich spielend in Alkalien, Soda, Netriumbikarbonat, Ammoniak, und wird darens durch die aquivalente Mange Mineralature wieder abgrechieden, während sie im Ueberschuß der letzteren leicht löslich ist; so zeigt sie eine weitgehende Analogie in den Salzen, und endlich in der Tutzsche, daß die Metarsenlisture sich ebenfalls leicht und quantitativ dia zotieren 1864. Die Diazoverbindung kuppelt mit Asokumponenten zu alkalilöslichen Farbetoffen.

\$-Oarboathoxy-amino-phanylarsinsaure,

A=0,H, ,O,H, ,HH, 0000,H,

entsteht durch Binwirkung von Chlorkohleneinrelähylester auf Motarsamilatura bei Gegenwart von Soda. Sehtes Radela aus heißen Wasser, Su. cs. 180° unter Merseinung. Liefert behn Riisieren

2-Nitro-2-earbolthoxyamino-phenylaminafure,

, H,0000, HH. (LOH), H,000C, H,

heligelbis Krisislipulver, in Wasser schwir, in Alkalien mit gelbrotze Farbe leicht Belieb (P. Ann. F. 88 621, Kl. 12 q).

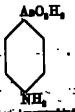
2-Mitro-S-amizo-phenylarsinebure,

ALO,E, O,E, (HO). RE,

wird nach P. Ann. F. 88 681, Kl. 18 q. erheiten, wenn man Matersanilature sunfichet mittele Chlorischlandursesten in ein Urathan überführt, beisieren nitziert und hierauf die Carbonkyknygruppe wieder abspeliet. Die Stellung der Mitrogruppe folgt aus der Thiesaha, daß die durch Reduktion entsiehende Diaminoskure ein typisches ortho-Diamin demiellt, sudeposite aber von der 8,4-Diamino-phanylaminsture (s. d.) verschieden ist.

Porc-Amino-aryl-arsinshuren.

4-Aminophenyl-arsinsaure, Arsanilsaure:



Berthelm, Handbuck der ergenischen Arsenverhaltingen.

Diese besondere wichtige Amino-aryl-aminature entsteht durch Arsoniarung von Anilin. Sie wurde, wie oben erwähnt, nebst einigen ihrer Selse bereits im Jahre 1868 von Béchamps beobachtet [C. r. 56, I, 1172], aber als Orthoersenstureanilid aufgefaßt. Die richtige Konstitution erkannten Ehrlich und Bertheim [B. 40, 3292 ff.]; ihre Beweisführung ist kurz folgende:

- 1. Die Substanz ist kein Anliid, denn sie ist unter Bedingungen, bei denen die Anliide, besonders aber diejenigen der anorganischen Säuren, vorseift werden, ganz beständig.
- 2. Die Substans suthält eine primäre Aminogruppe; denn sie läßt sich mit Leichtigkeit dissotieren und in Asofarbstoffe überführen und bildet ein intensiv rotes Kondsnastionsprodukt mit β -naphtochinon-sulfosurem Natrium. Alle diese Derivate enthalten noch den Arsensäurerest, daher ist
- 8. der Arsenskurerest am Benzolkern versukert; mit anderen Worten, die Substans ist eine aromatische Arsinskure. Dies geht auch aus ihrem Verhalten gegen Magnesiamischung, sowie Calciumehlorid, das dem der anderen primitren Arsinskuren entspricht, hervor, sowie aus der Tatsache, daß sich der Arsenskurerest durch Jod sehr glatt ersetzen 1851, hierbei entstaht ausschließlich
- 4. Parajodanilin, also siehen Amenskurerest und Aminogruppe zueinander in pere-Stellung.

[Vgl. auch _4-aminophenylarsinsaures Natrium'.]

Die p-Aminophenyl-arainsture oder Arsanilature also, wie men sie durch Arsenierung des Anfline erhält, wird zur Beinigung sweckmanig in the Mononatriumsals thergefther; dieses seriegt man dann durch die Equivalente Seluduremenge. Die Arsenleture bildet weiße Nadelu, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leichte löulich sind; die License reagiert somer. Leicht löst auch Methylalkohol, viel sohwerer Asthylalkohol und Riesesig, während in Asther, Aceton, Kohlenwasserstoffen die Substanz kanm lösligh ist. Als Store ist Arasnilature in alkalischen Mittale leicht läslich; eie zeigt aber auch basische Rigenschaften, indem als sich schon in verdümten, überschüssigen Mineralaturen lost. Von dieser Eigenschaft kann man häufig Gebrauch machen, um die Areenfesture von denjenigen ihrer Derivate au trennen, die weniger basisch baw, silleker saner sind und sieh denhalb in wilfrigen Mineralaffirm nicht mehr läsen (z. B. Accterumilature, halogenierte Arsenilalluren usw.). Beim trockenen Erhitisen ist die p-Aminophenylarsinstere besiändiger als ihre Isomeren; sie zerestektsich ohne eigentlichen Schmelzounid and un 800°).

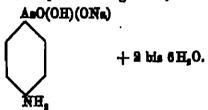
⁷) Bel 150° verliert die Stime 1 Mol. Wasser, vielleicht unter Bildung des Anhydride [Sec. 98, 1900, Ann.].

Das chemische Verhalten der Areanilature ist im wesentlichen im obigen Konstitutionsbeweis enthalten. Hingewiesen sei nochmale auf die glatte Diazotierbarkeit²), die sich zur titrimetrischen Bestimmung benutzen läßt [weiteres siehe unter "p-aminophenylarsinsaures Natrium"].

Balse der Arsanilsaure.

Balasaure Aranailekure: HOl, NH₂, O₂H₄AsO₂H₂. Die Lössing der Amazilekure in Sakukure wird auf dem Wamerbade aur Trockne gedampft und der Rückstand über Astalaki von anhaftsudem Chlorwamerstoff befreit. Des Sale ist infolge hydrolytischer Spaltung zicht klar lüslich in Wamer, wohl aber in Methyl- und Asthylalkohol; aus finnen wird es durch Asther wieder abgeschieden [Shrlich, Bertheim, B. 40, 8208].

4-Aminophenyl-arsinsaures Natrium, "Arsanilat", "Atoxvl", (in England such "Sosmin" genennt):



Dieses Sals wird erhalten, wenn man die Arsanilskure in so viel Nairon löst, daß die Lösung auf Lackmus nsuiral oder höchstens gans schwach alkalisch reagiert; es hildet ein welfes Kristalipulver oder farblose Nadeln. Je nach den Umständen, unter denen die Kristalisation erfolgt, insbesondere ob aus reinem oder alkoholhaltigem Wasser, enthält das Sals 2—6 Mol. Kristallwasser. In Wasser und Methylalkohol ist es leicht löslich, fast unlöslich dagegen in Asthylalkohol. Verseist man die konsentrierte wißrige Lösung mit der kquivalenten Mange Mineralsture oder überschüssiger Essignture, so wird die Arsanilskure fast quantitativ gefüllt [Bhrlich, Bertheim, B. 40, 8296]. Durch Umsetsung mit Salsen von Schwarmstallen, sowie Alkaleiden lassen sich aus dem Natriumsals andere Salse der Arsanilskure gewinnen (s. umten).

Das amanifeance Natzium ist zuerst im Jahre 1902 unter dem Namen "Atoxyl" von den Vereinigten ehemischen Werken, A.-G., Charlottenburg, als ein wenig giftiges Amenikale in den Handel gebracht worden [vgil O. Oft, I, 775 unter "neue Armeimittel"]. In das gleiche Jahr fallen die grundlegenden chemotherspeutischen Versuche von Ehrlich und Shiga, perseitäre Erkreinkungen durch Injektion von Chemikalien zu heilen. Bei ihren Arbeiten versuchten die beiden Forscher such die Wirkung des Atoxyls auf Trypanosomen, doch ihr Stamm, der

⁷⁾ Ygl. D.R.P. 205449, O. 20, I, 600.

damale einsige in den Instituten vorhandene, gehörte zu denjenigen, die mit Arsenfendien nicht reagieren. Es wurde daher keine Beeinflusung beobachtet. Zu einem anderen Resultat gelangten im Jahre 1905 im Liverpooler Tropeninstitut Thomas und Breinl. Diese Forscher hatten einen anderen, gegen Arsen außerordentlich empfindlichen Perasitenstamm in Händen und konnten daher eine günstige Rinwirkung auf Trypenosomlasis festziellen. Als Hhrlich sich nunmehr wieder dem Atoxyl unwandte, machte er im Jahre 1905 die überraschende Entdeckung, daß das Präperat in mineralsaurer Lösung selpetrige Säure verbrauchte und dadurch die Fähigkeit erlangte, mit Arokomponenten zu Arofarbetoffen zu kuppeln, die ebenfalle noch die Arsensturegruppe enthielten. Diese Tutsache war mit der damaligen Auffanung des Atoxyls als eines Metarassenstures nilides von der Formel C.H.NHASO, [O. 09, I. 947] nicht in Einklang zu bringen. Einzlich vereinigte eich nun mit dem Verfasser zu weiteren Versuchen, und man siellte fest [1906]:

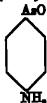
I, daß das Atoxyl kein Anilid, sundern das Mononstriumsalz einer Säure ist;

2. daß diese Sture den Arsensturerest sowie eine primtre Aminogruppe an den Bensolkern gebunden enthält, und zwar in Parastellung zueinander, mit anderen Worten, daß dieser Sture die Struktur der Parasmino-phenylarsinskure sukommt [B. 40, 8292 ff.].

Diese Feststellung wurde der Ausgangspunkt für die großsügigen chemotherspeutischen Untersuchungen Il heliche und damit für die neuere Hintwicklung der Arsenshemie, die je durch die Biologie hervorgerufen und mitchtig befruchtet worden ist. Solange man im Atoxyl einen Vertreter aus der Klasse der bekanntlich leicht speltbaren Anilide auh, war keine Möglichkeit einer abemotherspentiachen Bearbeitung gegeben, Nachdam aber die wahre Konstitution dieser Substans als einer beständiren Anilinarsinature erkemt war, war der Weg freigemacht für die mennigfaltigeten Umformungen und neuen Synthesen, wie eie in der Folgeseit von Hhrlish und seinen Mitarbeitern ausgeführt wurden. Die Führung hatte hierbei des hiologische Experiment. Nach seinen Ergebnimen wurde eine neue Kombination entweder verworfen oder weiter boarbeitet, so son der gewaltigen Fulle des Materials des wenige für die Therapie Branchbare haranegeschält und schließlich in systematischer Arbeit ein dem Atoxyl anserordentlich überlagener Hallstoff, das Salvarsen, eufrefunden.

Wie oben erwähnt, vermag das Atoxyl Trypenosomiasis günetig su besinflussen. Daraufhin wurde es gegen die so verheerende, durch Trypenosoma gambiente veruusschie Schlafkrankheit des Menschen angewandt. Die Versuche berechtigten enfangs su schönen Hoffnungen, und so ging man weiter dasn über, Atoxyl such bei anderen Krankheiten, namentlich den Spirillosen, und insbesondere bei Syphilis in Anwendung zu bringen. Als man hier aber zu den wirknamen größeren Dosen überging, beobschiete man in nicht allen seltenen Fällen schwere Nebenwirkungen des Atoxyls auf den Organismus, insbesondere auch Erblindung. Aber auch bei der Schlafkrankheit verschlechterten sich die Resulinte. Je länger man die behandelten Patienten beobschien konnte, um so sicherer sah man Residive auftreten; von wirklicher Dauerheilung konnte nur in wenigen Fällen die Rede sein. Diese Taisschen in Verhindung mit dem Erscheinen neuer Heilmittel haben den Gebrauch des Atoxyls erheblich eingeschränkt.

Behr auffallend ist, daß Atoxyl "in vitro" auf die Trypanosomen nicht einwirkt. "1—2° jeige Lösungen vernichten diese zerten Gebilde nicht, da man stundenlang unter dem Mikroskop ihre Bewegungen verfolgen kann. — Dagegen verschwinden aus dem Binte des Manschen 5—6 Biunden nach einer Injektion von 0,5 g Arsanilat die Parasiten vollständig, also es erfolgt eine Abtötung bei einer Konsentration von etwa 1:120000° (Bhrlich). Die Brecheinung ist nach Ehrlich folgendermaßen zu erklären: die Trypanosomen vermögen den fünfwertigen Arsenrest nicht zu verankern, deshalb hat ihnen die Atoxylösung nichts an. Im Organismus des Versuchstäres wird jedoch das Arsenilat zum Teil reduziert zum p-Amino-phenyl-arsinoxyd (s. d.),



einer Verbindung, in der das Arsen dreiwertig, gewissermaßen ungesättigt ist. Durch diesen ungesättigten Charakter wird as vom "Arsenoceptor" der Trypanosomen gebunden, die infolge dieser Reaktion zugrunde gehen. [Zu dieser Theorie der Atoxylwirkung vgl. insbesondere: Ehrlich, B. 43, 27 ff.; Roehl, C. 09, I, 1666 und Zeitschr. f. Immunitätsforschung und experimentalle Therapie 1909, Bd. II, 496.]

Für die praktische Verwendung des Arsenilats ist noch auf einen wichtigen Umstand himmweisen. Die währigen Löungen des Präparates sind nicht hinreichend beständig; in der Hitze tritt je nach der Temperatur und der Dauer der Einwirkung eine gewisse, mehr oder minder erhebliche Abspaltung von Arsen (zunächst in Form von Arsensture) ein. Atoxyllösungen schlen daher nicht durch Hitze sterilisiert werden [vgl. datu Fourneau, C. 07, II, 1008; Monferrino, C. 08, II, 1897; Candussio, C. 09, II, 1488].

Die Literatur über Atoxyl ist sehr umfangreich. An dieser Stelle können nur wenige Arbeiten angeführt werden, die auch ein chemisches Interesse beauspruchen dürfen. Es beschäftigen sich mit:

Reaktionen: Oroner, C. 07, II, 1500.

Bougault, C. 07, III, 1116. Fiori, C. 10, II, 46.

Nachweis, Analyse, quantitative Bestimmung; speziell auch im Harn:

Gadamer, C. 07, II, 561. Bougault, C. 07, II, 1116. Lockemann, Paucke, C. 08, II, 1542. Blumenthal, C. 09, I, 949. Lockemann, C. 09, I, 949. Lockemann, C. 09, I, 1595. Rupp, Lehmann, C. 11, I, 1082. Bressani, C. 11, II, 1965. Bohrisch, Kürschner, C. 12, I, 442.

Ausscheidung: Wedemann, C. 08, II, 894. Blumenthal, Herschmann, C. 08, II, 88. Nierenstein, C. 09, II, 1144. Fischer, Hoppe, C. 10, I, 44. Blumenthal, Navassart, C. 11, II, 296.

Weitere Salze der Arsanilsäure.

Chinarsil ist eine Kombination von Natriumarsanilat mit Chinin-Chlorhydrat, es wurde gegen Maul- und Klauenseuche empfohlen. Ueber eine Kombination von arsanilsaurem Natrium mit kolloidalem Gold vgl. D.R.P. 206348, C. 09, I. 968.

Quecksilbersalze. Von diesen ist namentlich das saure Salz unter verschiedenen Namen als Heilmittel gegen Lues empfohlen und versucht worden; das Präparat besitzt jedoch keine besonderen Vorzüge und entspricht bestenfalls dem salicylsauren Quecksilber.

- 1. Saures arsanilsaures Quecksilber, "atoxylsaures Quecksilber", auch als "Asiphyl" oder "Aspirochyl" bezeichnet, [NH₂.C₆H₄AsO₈H]₉Hg, wird durch Fällen einer wäßrigen Lösung von Natriumarsanilat mit Quecksilberchlorid (HgCl₂) oder durch Einwirkung von 2 Mol Arsanilsäure auf 1 Mol Quecksilberoxyd (HgO) erhalten [Mameli, Ciuffo, C. 08, II, 1891; C. 09, II, 1817; D.R.P. 287787, C. 11, II, 920—921]. Es bildet ein weißes, an der Luft einen blaugrauen Ton annehmendes Pulver, das in Wasser schwer löslich ist. Alkalien wirken in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher ein unter Bildung von Quecksilberoxyd.
 - 2. Neutrales arsanilsaures Quecksilber,

NH₂. C₈H₄A₈O₈Hg, H₂O,

ist vielleicht richtiger NH₂. C₆H₄AsO₈H(Hg. OH) zu formulieren. Es entsteht bei der Einwirkung von 1 Mol Quecksilberoxydsalz auf 1 Mol Arsanilsäure, die in 2 Molen Alkali gelöst ist. Dieses Salz ist ebenfalls schwer löslich in Wasser; durch Alkalien wird es schneller zersetzt als das saure Salz.

Beide Quecksilbersalze können dadurch wasserlöslich gemacht werden, daß man sie mit etwa dem gleichen Gewicht Kochsalz mischt oder aber sie in wäßriger Kochsalzlösung auflöst [D.R.P. 289557, C. 11, II, 1398]. Ueber eine weitere Methode der Löslichmachung mittels Glycerin, die auch auf Salze mit anderen Metallen sowie mit Alkaloiden anwendbar ist, vgl. D.R.P. 213394, C. 09, II, 1102.

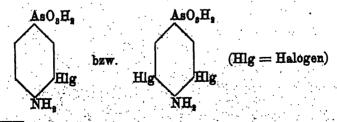
Ein Monosilbersalz der Arsanilsäure, NH₂.C₆H₄AsO₈HAg (?), Silberatoxyl genannt, ist zur Behandlung der Sepsis empfohlen worden [C. 11, II, 1546].

Arsanilsaures Chinin entsteht als Niederschlag durch Umsetzung von arsanilsaurem Natrium mit einem wasserlöslichen Chininsalz, z. B. dem Chlorhydrat. Es bildet weiße Kristallnädelchen vom Sm. 202°, die in Wasser sehr wenig, in 1°/eigem Glycerin besser löslich sind. Arsanilsaures Cinchonin wird analog durch Umsetzung von Natriumarsanilat mit Cinchoninchlorhydrat erhalten; mikroskopische Prismen, Sm. unscharf bei 180° unter Braunfärbung und Zersetzung, unlöslich in Wasser [D.R.P. 203081, C. 08, II, 1551].

Halogenierte p-Amino-phenylarsinsäuren 1).

Es ist mehrfach darauf hingewiesen worden, daß die Amino-arylarsinsäuren ein vorzügliches Ausgangsmaterial für die Synthesen anderer substituierter Arsinsäuren darstellen, weil sie einmal sehr reaktionsfähig sind, dann aber auch, weil der Arsinsäurerest genügend fest am Benzolkern haftet und im allgemeinen bei den synthetischen Reaktionen nicht abgespalten wird. Dieses Verhalten erleidet nun eine bemerkenswerte Ausnahme, wenn man p-Amino-phenyl-arsinsäure mit Halogenen zusammenbringt. So geben wäßrige oder mineralsaure Lösungen der Arsanilsäure mit Bromwasser sofort einen Niederschlag von Tribromanilin; der Arsinsäurerest wird also abgespalten und durch Brom ersetzt nach der Gleichung:

 $NH_2 \cdot C_6H_4AsO_3H_2 + 3Br_2 + H_2O = NH_3 \cdot C_6H_2Br_3 + AsO_4H_3 + 3HBr$. Trotz dieser Labilität gelingt es aber doch, halogenierte Arsanilsäuren darzustellen, wenn man entweder in wasserfreien Lösungsmitteln arbeitet oder die Halogene in statu nascendi zur Einwirkung gelangen läßt. Es wurden so die Mono- und Dihalogenarsinsäuren von der Konstitution



¹⁾ Vgl. Bertheim, B. 48, 529-588

erhalten, und swer folgt die Stellung des Halogens aus der Tatesche, des durch weitere Halogenierung unter Absprengung des Arsensturerestes die 2,4,6-Trihalogen-amiline

entstehen, die nicht seiten bereits die Reaktionsprodukte begleiten. Aus diesen Gründen konnten auch bisher höher halogenierte Arsanlisturen nicht dargesiellt werden.

Alla Halogensreanilaturen sind weiße, schün kristallisierende Substanzen. Sie sind schwächer "basisch" als die Arsanilature selbes und werden aus den währigen Lösungen ihrer Alkalisales auch durch überschläsige Mineralature abgeschieden, was man zu ihrer Tramung von unvertuderter Muttarsubstanz benuizen kann. Die Monohalogenverhindungen lassen sich leicht, die Diverbindungen etwas schwieriger diesotieren. Diese stantischen Dieselösungen sind von bemerkenswerter Beständigkeit; sie können aufgekocht werden, ohne Stickstoff zu entwickeln und ohne ihr Kupplungsvermögen einzubüßen, und lassen sich nicht in die entsprechenden Phenole überführen. Zur schnallen Unterscheidung der Monohalogensmunilaturen von den disubstituierten Verhindungen ist das Verhalten gegen β-Kaphtochinonsulfosture gesignet, mit der die ersteren ein rotes Kondensationsprodukt geben, die letzteren überhaupt nicht reagieren.

Hervorzuheben ist, daß durch den Mintritt von Halogen in das Molekül der Arsanilsaure die Toxinität bedeutend erhöht wird.

4-Amino-8-shlorphenylarsinsture, Monoshlorarsanileture,

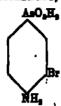


Aceternanilekure, C.H.O.MH.C.H.AsO.H. (s. d.), wird in Nivessig suspendiert und mit Chier (3 Mol.) behandelt. In resultiert eine signileh reine Acetehlor-areanilekure, die durch Kochen mit Makronlenge ententytiert wird. Beim Behandeltigen mit Salaskure scheiden sich dem reine Monochkrammiliekure aus. — Hine indere Chierierungsmehlode besteht in der Minwickung, von Matriumhypochlurit auf eine wildigenstgenare Suspension von Aceternalistäten. Anek hier wird, sonstehet

Acetohlorarannilahure erhalim, die wie oben zu vemeilen ist [Bertheim, B. 43, 561—582]. — Endlich ist die Substana auch durch Arsenierung von o-Chloranilin erhalien worden [Bende, Kahn, Bd. 41, 1676].

Monachlerarandleitere bildet feine welfe Hidelehen, die sich leicht eine Spurrem fürben und sich bis 940° nicht verändern. Bis ist sehwer Relich auch in heißem Wauser, sowie in währigen Mineralakuren, leicht Relich in albalischen Mitteln, Methylund Asthylallenhol, sehwer Relich in Mosatig, nicht Relich in Asston, Asther.

4-Amino-8-brom-phenylarsinature, Monobromarannilabure,



Arangleiure wird in Mossigeuspension mit der halb en theoretischen Brossmage behandelt, wobei folgende Reaktion.eintritt:

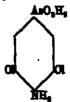
2MH₂. C₂H₄AsO₂H₂ + Br₃ = MH₂. C₂H₄Br. AsO₂H₂ + HBr, MH₂. C₃H₄AsO₂H₃.

Des erhalisme Gessisch von Bromsmendleitere und bromsmenstellenner Arsanilaiture läht sich suf Grund der größeren Löulichkeit der Arsanilaiture in überschläniger währiger Salasiture glatt senlegen. — Die Monobromsmendleiture bildet welle Madelu, wie die Chlorverbindung, der sie im übeigen recht Skulich int; sie veründert sieh nicht bis 285° [Bortheim, B. 49, 586].

4-Amino-8-jodphenylarsinsaure, Monojodarsanilaaure, MH_1.QH_J.AsO,H_

Arustileture wird in Methylalkohol bei Gegenwart von Queckellberonyd mit der berechneten Menge Jod behandelt. Man gledt in Wasser, entraktert den Binderschlag mit helder Boda und fallt mit Salestare. Das Produkt wird am währigen Methylalkohol umkristallisiert. Hadeln, sehr sohwer Relieh in heldem Wasser, leicht in Methylalkohol und Alkalien; vertadern sich zicht bis 255°, senseisen sich aber bei säkrierum Erhitsen meter Behritzung und Freiwerden von Jod [Bettheim, B. 45, 565]. Ueber die biologische Wirkung der Bubstens bew. fares Hatrium, Quecksilber., Silbersalues vgl. Uhlenhut, Manteufel, G. 60, I, 789; Blumenthal, G. 60, I, 789; d. 10, II, 1816; O. 11, II, 206.

8,5-Dishlor-4-aminophenylarsinshure, Dishlorarsanilshure,



Man suspendiert Amerikature in Hessely und leitet language Calor (3 Mol.) ein, webei die Temperatur zicht über 40° steigen soll. Der schließlich erhaltens dieke Kristellbrei wird abgusungt und sur Reinigung aus Sodelösung mit überschließer Salestiere umgefüllt. Als Rebemprodukt der Resktiden findst sich in der Hisselly-Mutterlange neben Ansenabure das 9,4,8-Trichlore millin(1) vom Sm. 77°.

Die Dieblommenfitzellure bildet giltspende Mideln, die sieh bie 255° nicht verkadern; sie eind in helben Wamer sehr sehrer liebieh, leieht in Albeiten und Methylallohol. Die Verhiedung bildet mit Naphtockinonstilforkure kein Kondenstilonprodukt [Bertheim, B. 48, 584].

8,5-Dibrom-4-amino-phenylarsinshure, Dibromarsanilahure, MH,

ℂ, 旺, Въ, . А≉О, Щ₊

En einer Lösung von Amsallekers in Wasser + Salmäure wird unter Rähren und Biskühlung so lange Katriumhypobromitlösung sugetropft, bis eine filtrierte Probe mit Brumwasser keine neumaswerte Fillung mehr gibt. Der erhaltene Miederschlag wird mit Sada extrahiert, wobei das 2,4,6-Tribromanilin (1) vom Sm. 119° suräschlafbt. Aus dem Filtret scheides Salmäure die Dibromarsanilature in meist schwach rom gefürbten Midalehan ab, die Skullahe Eigenschaften seigen wir die emisprechende Dishlorverbindung und sich bis 255° zinkt verändern [Bertheim, B. 43, 535].

Ueber die biologieshe Wirkung des Natriumsalnes vgl. Blumenthal, C. 10, II, 1818; O. 11, II, 296.

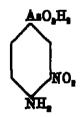
\$,5-Dijod-aminophanylarsinsEure, DijodarsanilsEure,

NH. C.H.J., AsO.H.

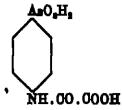
Arsanleisure wird bei Wasserbadtemperatur mit nassierendem Jod bebandelt, welches durch die Wechmlwirking von Kaliumjodat und Kaliumjodid bei Gegenwart von Schweleisure erhelten wird. Sobeld freies Jod auftritt, unterbricht man die Operation und saugt den Miedenschlag ab. Zur Beinigung liet man ihn in wüßrigen Anmoniak, fügt Galetunehlorid kinzu, wedurch Verunreinigungen gefällt wurden, und scheidet aus dem Filtrat die Dijodamanileiture durch Salamiure ab. Um ein gazz farblosse Produkt zu erhalten, kann man noch aus Mattryksläuhol unter Wassermants unkristallisieren. Es resultieren feine Midalohen, die selbst in siedendem Wasser kann Belieb sind. Sie verladern sich nicht bie 250°; erst bei höherer Tusperatur tritt Zenstaung und Bildung von Joddingen ein [Bertheim, B. 43, 536].

Nitrierte p-Amino-phenylarsinsauren.

8-Nitro-4-Amino-phenylarsinshure, Nitroarsanilshure,



Diese Verbindung lists sich in glatter Weise weder aus Arennisture noch aus Acetarennisture herstellen [Bertheim, B. 44, 8098]. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Nitziereiture auf diese Substanzen entsteht nämlich nach Benda [B. 44, 8451 Anm.; B. 45, 98] ein Gemisch aus Diese-phenylereinesture, Mononitro- und Dinitroersenilesture, während istatere als Hauptprodukt erhalten wird, wenn man mit S Mol. Nitziereiture erbeitet. Außerordentlich glatz liste sich dagegen Mononitroersenileture bereiten, wenn man von der aus Amenileture leicht erhältlichen Oxanilereinsture (s. d.)

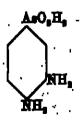


anageht [Bertheim, loc. cit.].

Man rührt die Oxanilareinsture in konzentrierte Schwefelsture ein und 1865 nun bei 15-20° ein erkaltetes Gemisch aus der berechneten Menge Salpetersture (D. 1,4) und dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsture eintropten. Darauf wird in Wasser gegossen und ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedene Nitro-oxanil-arsinsture längere Zeit zum Sieden erhitet; dabei wird der Oxalaturerest abgespalten, und es kristalliziert aus der entstandenen gelben Lösung beim Hrkalten reine Mononitroersanilature in schönen, gelben, schneesternartig gruppisrtan Nädelehen in sehr guter Ausbeute. Diese sausstaen sich oberhalb 800° unter Geprassel und Feuererscheinung; in heißem Wasser, Methyl- und Aethylalkohol, heißer 50° iger Hesigniure sind sie mäßig löslich, nicht löslich in Aceton, Aether, Kohlenwasserstoffen. Von Alkalien werden sie leicht gelöst, ebenso von konsentrierten Mineralaturen, nicht jedoch von verdünnten [D.R.P. 281 969, C. 11, I, 987; Bertheim, B. 44, 8095].

Die Bildung der Mononitroersentisture erfolgt ebenfalls glatt, wenn man statt der Oranilarsinature die Urethane der Arsanilature, AsO.H., O.H., NH. 000R, nitriert und die erhaltenen Nitrourethane verseift [D.R.P. 282879, C. 11, I, 1091]. Als weitere Bildungsweise, die man aber zur Darstellung größerer Mengen nicht benutzen wird, ist noch die Arsanierung des o-Nitraniline zu erwähnen [Mameli, O. 09, II, 1856].

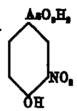
Daß in der Nitroersanlisture die Nitrogruppe in meie-Stellung zum Arsensturerent, i. e. in orthe-Stellung zur Aminogruppe steht, war nach den Substitutionsgeseinen wahrscheinlich. Den strengen Beweis erbrachte Bertheim, indem er seigte, daß die aus der Nitroersanlisture durch Reduktion entstehende Diamino-phenylarsinskure ein typisches orthe-Diamin ist, also die Konstitution besitzt



[B. 44, 8098; 8095 ff.]. Ein weiterer Beweis liegt in der gleich zu besprechenden Beweglichkeit der Aminogruppe in der Nitroarsanileiture, einer Eigentümlichkeit, die nur durch die unmittelbar benachbarte Nitrogruppe verursacht sein kann.

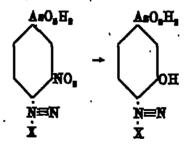
Die Nitrogramilature besitzt heute ein erhebliches technisches Interesse; wie Benda [B. 44, 8450; D.R.P. 285141, C. 11, H. 115] nitmlich gefunden hei, tauscht eie beim Erwitzmen mit Alkalilauge die Amidogruppe gegen Hydroxyl aus:

 $(NH_s)(NO_s)O_sH_sAsO_sK_s + KOH = (OK)(NO_s)O_sH_sAsO_sK_s + NH_s$. Hierbei entstaht also die 8-Nitro-4-oxy-phonylarsineRure,



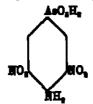
diese aber ist als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Hellmittels Salvarsan von größter Bedeutung.

Nitroeranilature läßt sich leicht und quantitativ diazotieren, beispielsweise wenn man die Lösung ihres Natriumsalses, gemischt mit Natriumnitrit, in währige Mineraleture einlaufen läßt. Der Ueberführung dieser Diazoverbindung in st-Nitrophenylarsinature wurde oben schon gedacht. Ein sehr interessentes Verhalten seigt die 8-Nitro-4-diazophenylarsinature, wenn man sie mit mineralsäure-bindenden Mitteln (Natriumsceist) behandelt; es wird dabei die Nitrogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt:



[Benda, B. 44, 8579; D.R.P. 248,648, C. 12, I, 761]. Its enterest also eins 8-Oxy-4-diaso-phenylarsinshure; diese konnie Benda in ihre Multinuuheinni, die 8-Oxy-4-amino-phenylarsinshure (s. d.) AsO₂H₂. C₂H₃(OH)(NH₂) überführen, deren Arsmoverbindung ein Isommeres des Salvanans darstelli.

8,5-Dinitro-4-amino-phenylarsineEure, DinitroareanileEure,



Diese Verbindung eststeht, wie schon erwähnt, nahen Diesephenyl-areinsture und Mononitro-areanilature bei der Einwirkung von 1 Mol. Ritriemture auf Amazisture in schwetelenner Lösung. Als Hauptprodukt erhält man die Dielkosture, wenn men nach Benda [B. 45, 58; 56] Aranilature in monohydratischer Schweteleture mit 2 Mol. Ritriersture bei 10-15° behandelt. Die Masse wird auf Mis gegenen und das ausgeschiedene robe Ritrierungsprodukt abgesangt; es enthält etwas sysses. Trindirundits vom Sm. 187-188° beigennengt, von dem es durch Anfonelmen in Soda und Amachiteite mit Asther befreit wird. Die eb geklärte Sodalfaung wird mit Schwefeleture gefällt, wobel die Dinitreelinre sich in goldgitmenden Riktschen abscheidet. Diese löst man nochmals in Soda, fällt mit Emigsture und kristellisiert schließlich am 50%riger Bestgeture um. Man erhält so die Dinitro-aranilature in brimiliehgelben, gitzennden Radelu oder Bittisten, die sieh in Alkaliau, Alkaliturbonatus und Ratriumsostat leiste lösen, sehr wung dagegen in Wasser, Alkabel und verdännten Mineraleituren. Mit etseler Kalilauge fürben die nich unglichet violeti, die Fache schlägt aber beid mach Braunzes um.

Die auffallendete Rigenschaft der Dinigrennenfielune besteht darin, daß sie sieh auf keine Weise diese bieren läßt. Man künnte versteht erin, für derwegen die Konstitution einer Rikramino-nitro-phenylandenfure AsO₂H₂. O₂H₂. O₃H₃. (EHRO₂(HO₂) summehreiben; doch hat Bende [loc. etc.] diese Möglichkeit widerlegt. Er migte nämlich, daß die Sänre, in sodualkalischer Lösung mit überschäusigem Bromwaner behandelt, in das p-Brom-o,c-dinitranilin vom Sm. 188° übergeführt wurden kann. Damit war bewiesen, daß beide Ritrogruppen im Karn, und swar in stein-Stellung som Arastelmiurent stehen. En demeelben Bestellung im Arastelmiurent stehen. En demeelben Bestellung der Dinitrosumnilakure mit 10% iger Kalikoge; kierbei enistend, unter Amiansch der Amidogruppe gegen Hydrayl, \$,5-Dinitro-4-oxyphenylarsinsture.

AsO,H,.Q,H,(OH)(NO,),.

Homologe p-Amino-arylarsinsauren.

4-Amino-8-methylphenylersinsaure, o-Toluidinarsinsaure,



Establi direh Arsenierung von o-Toluldin [Benda, Kahn, B. 41, 1675; D.R.P. 219210, C. 10, I, 978; O. und R. Adler, B. 41,

983; Engl. P. 855] und bildet, sus Wasser umkristallisiert, lange Prismen des hexagonalen Systems. Den Schmelspunkt geben Benda und Kahn mit 195° an, während Pyman und Reynolds [Soc. 98, 1181] ihn su 198—200° fanden. Durch Erwärmen mit Jodkalium und Schwefelsture geht die Verbindung in das Jodkoluidin vom Sm. 85° über.

o-Toluidinarsinsaures Natrium, NH₂.C₂H₂(OH₂)AsO₂HNa, wird erhalten durch Lösen der Saure in der erforderlichen Menge Natronlange. Fallt man des Sals mit Alkohol, so enthält es 3½ Mol Wasser; kristallisiert man es sus rein wäßriger Lösung, so hat es 5 Mol H₂O [Soc. 93, 1181]. Das Sals führt in der englischen, biologisch-medizinischen Löterstur den Namen "Kharsin".

5-Mitre-4-amino-8-methylphenylarsineaure, Mitro-o-toluidinarsineaure,

. Willrand die Ritrierung der Asstarendiellure zu Komplikationen führt, 1884 sich des Asstylprodukt der o-Toluidinanteellure giett nitrieren. Beim Erhitzen mit Allenien tessekt die Ritroslure MH, gegen OH aus und geht in die 5-Nitro-4-oxy-3-methylphenylarsinskure (Ritrokresolarsinskure) über [Benda, B. 44, 8450].
4-Amino-9-methylphenylarsinskure, m-Toluidinarsinskure,

A=O,H,,C,H,(OH,)HH,

Men ethili diese Verbindung durch Amenierung von et-Toluidin. Sie kriskalisiert am Wester in langus, vierseitigen Skales von Sm. 180° [Bende, Kahn, B. 41, 1875; D.R.P. 219 210, C. 10, I, 978].

4-Amino-2,5-dimethylphenylareinskure, AsO.H., C.H. (OH.) WH.

Daniellung durch Americang von p-Xylidin. Die Skure kristellisiert aus Wasser mit 1 Mol. Kristellwasser in derben, seinentilgen Platten. Gibt des Kristellwasser langum im Vakuum über Phosphoraluranshydrid ab, rasch im Vakuum beim Bristenn auf 110°. Die wasserfreie Substans sehmilet bei 215° [Bonds, Kahn, B. 41, 1676; D.R.P. 219210, O. 16, I, 974].

4-Amino-nephtylarsinsEuro, a-MaphtylaminarsinsEuro,

Daniellung durch Americang von a Raphiylamin. Eleine Prismes und Stalen am Wasser. Sm. 175° [Banda, Kahn, B. 41, 1676; O. u. R. Adler, B. 41, 684; D.R.P. 205775, O. 60, I, 881].

e) Acylierie Amino-aryl-arsinsauren.

In ihrer Higenschaft als primëre Amine lassen sich die Aminoarylarsinsturen leicht nach den bekannten Mathoden in der Aminogruppe acylieren. Hierfür kommen hauptelichlich folgende Verfahren in Betracht:

- 1. Hinwirkung der wasserfreien Säuren, deren Radikal man einführen will, auf die wasserfreien Natriumsalse der Arsinsturen.
- 2. Einwirkung von Sture anhydriden auf die (wasserfreien) Natriumsalse der Aminaturen.
- 8. Behandlung der Natriumsalse der Areinsturen mit Saureanhydriden in wäßriger Lösung.
- 4. Behandlung der freien Arsinsburen mit Stureenhydriden bei Gegenwart des wasserfreien Natriumsalzes der Sture, deren Radikal eingeführt werden soll, oder bei Gegenwart von ein wenig konzentrierter Schwafeleiture.
- 5. Hinwirkung von Sturechloriden auf die Aminaturen, entweder direkt oder in Gegenwart von selseturebindenden Mitteln, wie Pyridin, Natronlange.
 - 6. Erhitsen der Arsinsturen mit Beursestern.

Die so erhaltenen acylierten Amino-aryl-arsineituren sind meist schön kristallisierte Körper, die in alkalischen Mitteln leicht löslich sind. Von den Stüren mit freier Aminogruppe unterscheiden sie sich durch ihre geringere Beskität: sie lösen sich swar eventuell noch in konzentrierten Mineraleituren, werden aber aus dieser Lösung durch Wasser gefüllt und dementsprechend aus der Lösung ihrer Alkalisalze auch durch überschtissige Mineraleiture gefüllt, ein Verhalten, das man zu ihrer Trennung von unverändertem Ausgangsmeisrial benutzen kann. Ils brancht kaum hetvorgehoben zu werden, daß die acylierten Amino-aryl-arsineituren diejanigen Reaktionen, die auf dem Vorhandensein der freien primitren Aminogruppe beruhen, so die Diazotierberkuit, die Kondensatione-fühigkeit mit Aldehyden, mit β-naphtochinonsulfoszurem Natrium, nicht mehr zeigen.

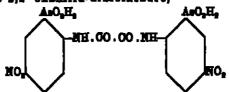
Durch Kochen mit starken Alkalien, konsentrierter Salsafure, 80 jeiger Schwefelsture werden die acylierten Sturen leicht entacyliert, wobel die Amino-aryl-arsinsturen surfakgebildet werden und die für diese aharakteristischen Besktionen wieder in die Brecheinung traten.

Disjonigen soylistien Amino-aryl-amineturen, die Seitenkeiten aufweisen, stellen ein wichtiges Ausgangematerial dar für die Bereitung earhoxylistier Amino-aryl-arsinskuren, in welche sie durch Oxydation und nachfolgende Entacylisting übergeführt werden können.

Der Minteilt des Skaperestes in die Aminogruppe bewirkt eine er-

hebliche Aenderung der biologischen Eigenschaften; je nach der Natur des Säureradikals kann die Toxisität vermindert oder erhöht werden.

Acylderivate der orthe-Aminophenylarsinshure. 5,5'-Dinitre-8,8'-examilid-diarsinshure,



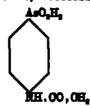
5-Miro-Bemino-phenylaminane (104 g) wird mit Omleiture (200 g) unter Kussis von ¹³/₄ n-Matronlange (40 com) verschmolson. Die Schmelne wird mit Wasser verrieben und gerührt, die mildig-welfte Suspension von gröberen Anteilen (unversachen Mirasilia-aminaliare) abgugdesse, abgusungt und der Rücketsad mit helfem Wasser ausgeweschen [Ben da, B, 44, 8206]. Durch Reduktion der Miragruppen mittels Hem und Entgelange en Aminogruppen, Dianotierung der leinteren und Kranis des Dianoruntes durch Wässernioff gelangt men von diesem Produkt sur 9,8°-Oxanilid-diarstinskure, die dabet sunlichet als sundiges, hetenliches Kristallpulver erhalten wird. Zur Reinigung wird in helfer Matrimmaestallieung gelöst und fraktienisch mit Saleigung gefüllt. Man erhält zilbergiftnessede Blättishen, die durch Verseifen in orliko-Amisophenyl-aushaltere übergeführt werden können [Ben da, B. 44, 2007].

Acylderivate der para-Amino-aryl-arsinsauren.
4-Formyl-aminophenylarsinsaure, Formylarsanilsaure,



48 g bei 140° getroekseine arannilesures Mairium wurden mit 150 com Antideenstare es. 3 Standen unter Bückfuß gekocht, daranf der größte Teil der Fründigkeit abdestilliert. Den Rückstund behandelt man mit Wasser, webei er in einen Broi feiner Rüdelehen der Formylernanilesure übergeht. Diese etwi leicht läulich in Methylalischel und beißem Wasser, unläulich in Asther. Die Formylernanilesure unterseheldet sieh von den underen Gliedern der Rathe durch ihre geringe Festigkeits sie wird sehen darah kulie, wäßrige Sahnsture in kurser Keit weitgebend verseift (D.R.P. 101848, O. 60, I. 780).

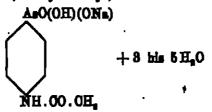
4-Asstamino-phonylarsinskure, Asstarganilskure,



Uebergießt man krieinlikierten armailianers Hatrium mit reichlich Resigniturei unhydrid, so erhitzt eich die Masse stark, siedes auf, wobel für einen Mouant alles in Lösung geht, und gesteht dann zu einem Brei. Musmi man diesen mit Wasser und Salasture auf, so bleibt Acotarsanilature in fint quantitativer Ausbente ungelöst. Sie wird auch erhalten derch Kochen von wisserfreiem arsaulienzum Hatrium mit Housig, durch Behandeln von Arsaulisture in Pyridin mit Acetylehlorid, durch Einwirkung von Kasigniureanhydrid auf Arsaulisture unter Zonnin einer Spur konsantriarier Behwafelniure, durch Verrühren einer währigen Lösung von Hatriumarsaulist mit Halgeitereanhydrid. Furner in direkter Synthese durch Einwirkung von Hatriumarsault auf diasotiertes Mouoacetyl-p-phenylendiamin unter Haufralisieren mit Hatronlangs [D.R.P. 250 284, C. 12, II, 889].

Die Anstarumisture bildet gilanende, weiße Blätteben, die in Alkalien leicht bielich eind. In konsentrierter Salmfure ist die noch löslich, wird aber aus dieuw Löung dereb Wasser giftlit. Durch Kochen mit Alkalien oder Staren kann sie leicht an Aranilature verseift werden; sie läßt sieh ohne Veränderung über 200° erhitste [Ehrlich, Berüheim, B. 40, 2296; D.R.P. 191548, C. 08, I, 780].

4-Acetamino-phenylarsinsaures Natrium, Acetarsanilat, "Arsacetin" (Acetylatoxyl)



entateht durch Eintragen von Acetaramilature in warme kommutaterta Matronlauge bis sur Neutralisation. Beim Erkalten kristellisiert en in feinen, weißen, Enferst leichten Nitdelchen, die in Wasser und Mathylalkohol leicht, in Acthylalkohol sehr wenig löslich sind. Das aus rein wäßriger Lösung ausgeschiedene Salz enthält luftirocken 5 Mol. Wasser, das aus wäßriger Lösung mit Alkohol gefällte Produkt hat weniger Wasser, z. B. 4H₂O [Ehrlich, Bertheim, B. 40, 3297].

Das acctaves nilsaure Natrium ist für viele Tierspezies 3—10 mal weniger giftig als die nicht acctylierte Verbindung), anderseits ist sein Heilwert dem des Arsanilats gleichwertig. Da man nun von der acctylierten Verbindung infolge der geringeren Toxisijät weit größere Dosen versbreichen kann, so erzielt man mit ihr weit bessere Heilresultate als mit dem Arsanilat selbst [Ehrlich, B. 43, 24—25]. Auf diese Feststal-

⁷⁾ Bei Pfurd und Mannehweinehen erweist sieh das seetsmanikeum Rateium gegenüber dem armaikeuren Rateium als nicht entgiftet, wahrenteinlich well der Organization dieser Tiere die Assistanteinlichere mahr oder minder vollständig in Arsaulteure und Entgefure speliet [Harlich, Berl, klin. Woebenschr. 44 (1907), E. 202; vgl. noch D.R.P. 204 664 in Friedländere Forteihritten der Teerfachenfahrikation, Bd. 9, E. 10051.

Bozikein, Rentinsk die einzielen Armynistenen.

lungen hin wurde die Substans in die Humanmedisin eingeführt und im Jahre 1908 durch die Höchster Farbwerke unter dem Namen "Arsacetin" als ein verbessertes Atoxyl in den Handel gebracht") zur Behandlung von Trypenosomiatis und Syphilis. Vor dem Atoxyl besaß es such noch den weiteren Vorung, daß seine wäßrigen Lösungen beständig sind und durch Kochen sterilisiert werden können; sie vertragen sogar einstündiges Erhitzen im Autoklaven auf 180°. Die Brwartungen, die sich an das Arsacetin knüpften, haben sich jedoch nicht erfüllt. He ist bei Verwendung größerer Dosen, wie sie sur energischen Bekämpfung der schweren perasitären Krankheiten erforderlich sind, ebenfalle, wie das Atoxyl selbst, nicht frei von geführlichen Nobenwickungen, insbesondere auf den Sehnerv.

Nach Untersuchungen von Blumenthal und Jacoby wird das Arescetin im Organismus nicht verseift [O. 09, I, 1177]. Ueber Bestimmung des Arsens im Arescetin vgl. Rupp, Lehmann, O. 11, I, 1082; Bohrisch, Kürschner, O. 15, I, 442.

Acetarsanilsauras Quecksilbers Blumenthal, C. 09, L 782,

Areacciin-Chinin=accinumbanes Chinin: Goldmann, C. 10, I, 1165.

Acetaklorarsanilsaure, O.H.O.RH.O.RH.(O)AsO.H., emissakt durch Rinwirkung von Chlor eder unterchloriger Shure and Acetaratallature [Bertheim, B. 48, 581—589]. Vgl., Monochlorarsanilstore*.

Hemologe der Acetarsanilskure

· 4-Aestamino-3-methylphenyl-arcinsfure, AsO₂E₂, C₄H₄(OH₄)NH . OOCH₄.

Daniellung sanlog derjenigen der Accierantibilure durch Behandeln des 4-anninoB-methylphenyl-anineturen Hatriuse mit Resignarenahydrid und Aufsehmen des
Beskilongswinches mit Wasser und Salmiure. Die Verbindung kristallisiert aus
Wasser in sprüden Radeln und Skulen; britant eich von es. 200° an und sanneisst
sich bei 200° unter Aufsehlumen [Ben da, Kahn, B. 41, 1677; O. und B. Ad ler,
B. 41, 983; Engl. P. 805]. Liefert durch Hitriaren leicht 4-Acctemino-5-nitro8-methylphenylaruinskure.

die durch Erkinen mit Albahlunge in 4-Oxy-5-nitro-8-methylphenyl-arainsature (Hitrokram)-arainskure) übergehi [Bends, B. 44, 2450].

4-Asstanino-8-methylphenyl-arsinsauras Matrium,

C.H.O.MH.C.H.(CH.)AsO.HRs., hristallisists sass 50°felgum Alkohol mit i Mol. Kristallwasper, sas rain withright

⁷ Vgl. Zarník, C. 08, I, 1188.

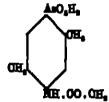
Listing wit 7H,O [Pyman, Reynolds, Soc. 28, 1181]. Das finks führt in der englischen, biologisch-medizinischen Literatur den Kamen "Orandan".

4-Acetamino-2-methylphenyl-arsinsEure.

ALOUR OF HACE OF THE OWNER.

Zur Darzinlung erwirmt man 4-Amino-9-methylphenylarzinsture (50 g) mit Basigilureachydrid (100 com) und ein warig (8,5 cum) kunsantzierier Schwefelniure auf dem Wasserbade his aur Lösung und gießt hierauf in ein Gemisch am Eis und währiger Salmitera. Mach 19stindigem Staken wird das abgeschiedene Produkt abgesangt, geweschen und getroeknet. Die Sture kristellisiert aus Wasser, worin ein leichter löslich ist als die intenere 8-Mathylverbindung, in derben, sehr regelmäßigen Prissen. Fürbt sich von 240° ab dunkel, ist aber bei 250° noch nicht völlig nersetzt [Bends, Kahn, B. 41, 1677].

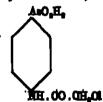
4-Acciamino-9,5-dimethylphenyl-preinshure,



Darsiellung saalog derjenigen der Assischenfelture aus 4-amino-8,5-dimethylphenyl-arabsanzen Sairium (S) g) und Endgelarennhydrid (100 ccm). Derbe Prismen und Stalen aus Wasser. Beim Erhitesa trijt von 940° ab Beinnung ein, um 978° tefalge Senseisung unter Anfrehämmen [Bonds, Kahn, B. 41, 1677].

Weitere Acylderivate der p-Aminophenylarsinsture,

4- Ohloracetylamino-phenylarsinshure, a-Chloracetarsanilahura



Armaileture (21, g) wird mit Oklorssetylchlorid (22,8 g) gielchmäßig 'durchteinki und angewärmt, his unter Anfaleien alles in Lösung geht. Hun hühlt man seimell ab und verrührt mit Wassen. Das abgeschiedene Produkt wird ser Reinigung am Bodalösung mit übersehüsiger Sahsetere umgefällt (D.R.P. 191848, C. 08, I, 780).

4-n-Butyrylämino-phonylarsineäure, AsO₂H₂, C.H₄, MHOOO₄H₂.

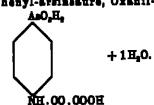
Aranilektre (91 g) wird in wasserfreien Pyridin (200 cem) gelöst und unter Enklung mit Reimalbetyrylchlerid (21 g) veinstet. Mach etwa löstindigen Staken füllt man mit Acther und nerlegt den Actherniedensthlitg durch Schutiteln mit Wasser und verdinnter Salestore, webei die Butyryl-amerikature sich amerikalet. Sie entstakt auch durch Erkitzen von wasserfreien Hatriumszentellat mit Buttensterunnhydrid und Serlegen ind Wasser [D.B.P., 191548, C. OS, I., 780]-

Oerbo-Bihoxy-eminophenylarsineBure, Dreshan der Arsanilsanre, AsO.H., O.H., MHOOOG.H.

entstellt durch Maystrhang von Chlorkohlesskurskibylester auf Amerikature bei Gegen-

wart von Natroalange. He bildet Nadaln, die bei 880-840° schmaben. Durch: Hibrieren Hefert en 8-Mitro-4-carboathoxy-aminophenylarsinskure, AsO.H. C.H.(NO.)MH. COOC.H.,

gelbliche Radeln, wurig Melich in Wasser. Diese Mitroverbindung geht unter Abspaltung des Kohlendurerenies leicht in Mitroarsanilature über [D.R.P. 232 879, C. 11, I, 1091]. 4-Oxalyl-aminophenyl-arsinature, Oxanil-arsinature



Zur Darziellung verschmilet man Arsanielure oder daren Makrimmals, sei es das wanserfreis oder das kristellwasserheitige, mit überschüniger kristellisierter Omalskure. Die Schmeine wird mit Wasser aufgenommen, gut durchgerührt und mit Saleskure verscht; hierauf augt man die abgrechiedene rohe Omanisaminen ab, lüst sie in Makraniauge und füllt mit überschüniger Saleskure wieder ans. Diesen Produkt ist praktisch rein; son 80° jager Endgelare kristellisiert es in mikroskopischen, kansen Priman, die bei 98° für Molakül Kristellwasser verlieren, im übrigen aberr sich bis 300° nicht verladern. Die Sture ist löslich in helben Wasser und in Mothylalkohol, wanger in Alkohol und Bissenig, nicht löslich in Accton, Acther, Benzol, währigen Mineralskuren. Ihre Alkalisakse eind in Wasser leicht löslich (Bertheim, B. 44, 3004) D.R.P. 200057, O. 00, I. 968; D.R.P. 221900, O. 11, I. 987]. Durch Mitzieren der Omanisaminskure mit Salpstenschwefelskure entsteht S-Ritrounsnilansinskure (Set farblose, kurze Priman) und aus dieser durch Abspellung des Omalskurerunten die technisch wichtige Mitrourennilekure (a. d.) [Bertheim, Bd. 44, 3005) D.R.P. 221009, O. 11, I. 937].

4-Malonyl-aminophenylarsinskura

Man erhitzt Amunikaines mit Mujomänreäthylester unter Bückfuß, bis die Sätere in Löung gegangen ist. Hierarf wird mit Asther fraktioniers gefällt. Nine Konstitutionsformel findet eich für des Produkt nicht angegeben [D.B.P. 191548, O. 08, I, 780].

4-Benzolsulfonyl-aminophenylarsinsaura

Benzoleulfunyl-arsanilature,



NH.80..0.H.

kann am Arsmilskure und Bensolsulfochlorid nach Schötten-Baumann bereitst werden, wobei man aber statt Natronlange sweekmäßig Soda anwendet). Das Natriumsals der Bensolsulfonylarsanilskure, auch "Hectin(e)" genannt, ist speciall von französischen Arsten als Breats für Atoxyl gegen Syphilis angewandt worden. Die kann aber

⁾ Ama, d. Verl

nicht als eine Verbesserung des Atoxyls angesprochen werden, da es wie dieses schädliche Nebenwirkungen, z. B. Taubheit, nach eich ziehen kunn. — Hierher gahürt auch das "Hectargyre", das eine Kombination von Hactin mit Quecksilber (benzolsulfonyl-arsandlasures Quecksilber?) sein soll [O. 09, H. 1584]. Ueber Arsenausscheidung nach Behandlung mit Hactin vgl. Blumenthal, Navassart, C. 11, H. 296; Bongrand, C. 12, I, 274.

4-p-Tolucisulfonyl-aminophenylarsinsaure, AsO,H., O,H., (MH.SO,, O,H., OH.),

Darstallung aus Amendisture und p-Tolnelsulfoshierid nach der Schotten-Baumannschen Resktion; sehr sehwer Ralich in Wasser, leicht Reifch in Alkalien [Little, Onban, Morgan, Soc. 98, 1486].

4-Bensoylamino-phonylarsinshure.

A=O.H., O.H., (NH.OO. O.H.).

Ans Avenilature und Bensoylchlorid nach Schotten-Baumann; das son der alkalischen Lösung durch Salmiture gefüllte Produkt wird durch Auskooben mit Alkohol von Bensoeskure befreit [D.B.P. 191548; C. 02, I, 780].

4. Phialylamino-phenylarsine Lure,

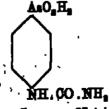
A=O,H, .Q,H, .(NH. 00, Q,H, ,000H).

Aus Amanileiture und Phialylchlorid bei Gegenwart von Natzonlauge. Es rengiore nur die eine . CO . Cl-Gruppe mit der Arstmileiture, während die andere unr Gerbaugigruppe hydrolysisch wird [D.R.P. 191848; C. 66, I, 780].

() Harnstoffabkömmlinge der 4-Amincaryl-arsinsauren.

Die Arsanisture und ihre Homologen lassen sich nach den bekannten Methoden in Harnstoff- bzw. Thioharnstoff-Derivate überführen. Diese sind meist gut kristellisierende Körper, leicht löslich in alkalischen Medien, aber sich wer löslich in verdünnten Mineralsäuren, eine Rigenschaft, die ihre Tremung von den stärker besieben Audnosrylarsinsturen gestattet und die hier besonders wichtig ist, weil die Bildung der Harnstoffe aus den Aminosturen meist nicht quantitativ verläuft.

4-Carbamino-phenyl-arsineLure.



Zu einer Lösung von amanifeaurem Natrium (i Mol.) in Wassergibt men Kaliumeyanat in starkem Unberschuß (ö Mol.) und fügt nach demen Auflösung Biestrig (4 Mol.) himzu. Man 188t 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und übersättigt dann mit Sakutare. Die — nötigenfalls mittels Impfen — abgeschiedene Carbaminophenylaminature wird nach mehratindigem Stehen abgesangt, ausgewaschen und getrocknet [D.R.P. 218185, C. 09, II, 1025].

Gaza analog verläuft die Darsiellung der

4-Carbamino-8-methylphonyl-arsinsaure,

A.O.H. O.H.(OH.)RH.OO.RH.

ans 4-Amino-Sensibylphenylaminelium [los. cit.].

4-Thiocarbamino-phenylarsinsaure, AsO,H., C,H., (NH. OS. MH.).

Su widriger Rhodan-wassentoffelure, dargestells durch Versetzes einer Rhodanlealtumideung mit der berechneten Menge Seinetzes, fügt men so lange Arandisture, als diese sich auflöst. Hen wird auf dem Wasserbade auf Trockne gedampft und der Röckstend in gleicher Weise noch 9 Stunden weiter erhitzt. Hach dem Rekulten serreibt men mit Wasser, sicht mit Hatronlange aus und füllt das Produkt durch Einglesen des alkalischen Auszuges in überschünzige, währige Salasture [loc. cit.].

4-Methylearbamine-phenylarsinskure, AsO₂H₄. C₂H₄. (NH. CO. NHOH₂).

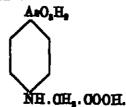
Man lagert Methylicosystes, CH₂NCO, an Americator an, indem man sine wiffeige Library des Matrimonium in der Khita mit dem Rengum vonsint und 13 Straden siehen MSt. Auf Zumin von überschüssiger Salmkure schridet sieh den Harnstoffderivat ab, während unveränderte Americatore in Library bleibt [loc. cit.].

4-Phenylearbamino-phenylarsinsture, AsO₂E₄, O₄H₄(EE.OO.RHO₂E₄). Mae wikipe Lönng von amanilanuran Nairium hielbi mit Phenylisocyanat unter Madgen Behüteln 19 Standen bei ziederer Tumperatur stehen. Hierarf wird mit Asther extraktor, vom Ungelösten abfiltrieri und der Asther abgehoben. Durch Usbemittigun der wäßrigen Schicht mit Salmstore füllt das Produkt am. Weitere Manges werden erhelten durch Anstieben den Ungelösten mit verdüsnier warmer Sodaltsung, Mitzieren und Anstieren [loc. cit.].

Symm. Diphenylharnatoff-p,p'-diarainature, AsO₂H₂.QH₂-RH.OO.RH-QH,AsO₂H₂

Man behandelt eine währige Lösung von armaileaurem Neirium unter guter Kählung und energischen Böhren mit einer 20°/sigen Lösung von Phospin in Toltool. Der entstandene dieks Brei wird abgewungt und mit Wasser und Allmhol nungewassban. Zur Trausung von beigeneingter Amanileäure löst man in Soda und fällis mit überschitzeiger Salasiure [D.R.P. 191548, C. 68, I. 780].

7) Amino-dryl-arsin-w-essigsEuren, Arylglycin-arsinsEuren.
p-PhenylglycinarsinsEure



Diese Verbindung kann auf zwei Wegen erhalten werden [D.R.P. 204 564, O. 09, I, 284].

1. Man erwirmt Areanleture (7 Tells) mit Oyannatrium (2 Tells); Formaldehyd (2,2 Tells des 40 %igen Präparates) und Wasser (85 Tells) ein bis awai Stunden im geschlossenen Geffiß im Wasserbade. Nach dem Erkalten verseint man vorsichtig mit verdünnter Salzeture: es scheiden sich Kristellehen ab, die das Nitril der Phenylglycinarginskure, die e-Cyanmethyl-aminophenyl-arsinakure,

dantellen. Dieses Nitril ist sowohl in währiger Salasiure als auch in Alkalian löslich. Durch Kochen mit Natronlange wird es zu Phenylglycin-arsinskure verseift.

2. Man kocht eine währige Lösung von arsenilseurem Natzium mit überschüniger (2 Mol.) Chlorenigsäure mehrere Stunden unter Rückfinß und überstätigt hierauf zweckmäßig mit Salmäure. Beim Stehen kristellisiert dann die Phenylglyeinarsinsäure aus, während unveränderte Arsenilsäure in Lösung bleibt.

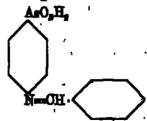
Die Phenylglycinarsinsture ist schwer löslich in kultem, leicht löslich in heißem Wasser, sowie in alkalischen Medien. In starker Salzskure ist sie leicht, in verdünnter schwer löslich. Sie stallt das Anggangsmaterial dar für die Bereitung des biologisch sehr interessanten Areeno-phenylglycins (a. d.), in welches sie durch energische Reduktion übergeht.

o-Tolylglysin-p-arsins bure,

AsO₁H₁, O₂H₂(OH₂)HH. OH₁. OOOH,
existshit analog Hildungsveins 2 der Phenylglysin-arsinshme durch Unseisung von
4-Amino-8-mathylphonyl-arsins bure mit Chlorenigsbure. Das Produkt
ist löslich in Alkalien, helfem Wesser, Alkahol, sekver löslich in Salesbure und
sokullet weier Zemeisung bei en 220° [D.B.P. 212 205, O. 09, H. 485].

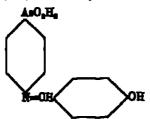
4) Azomethinverbindungen der p-Amino-phenylarsinsaure.

Areenilature (und ihre Homologen) kondenzieren sich leicht mit Aldehyden, insbesondere denjenigen der eromatischen Reihe, zu Azomethinverbindungen der allgemeinen Formel:



Man arbeitet in der Weise, daß men die Komponenten susemmenschmilst oder aber in währiger oder währig-alkoholischer Lösung aufeinanderwirken 1864, eventuell bei Gegenwart von Kondensationsmitteln. Wird als ein solches Mineraleiture verwandt, so entstehen häufig statt der freien Anomethinverbindungen deren mineralesure Salze [D.R.P. 198542, C. 06, I, 999].

p.Oxybensyliden-gregnilsEure,

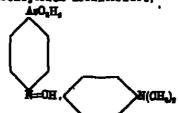


Molekulere Mangen der Kompenenten werden bei 140—150° zusarumangeschundsen. Die erkultete Schmelten kocht men zeit Allenhol aus und erhält des Kondenstillemprodukt als gulbes, in Asther unlöstiches, in Wasser und Alkohol schwer löstiches Kristalipulver. In koshenden Wasser löst sich der Körper auf unter Serfall in die Kompenstien, beim Britalien der Flüssigkeit findet Wiedervereinigung der Spaltungsprodukte statt, so daß des Kondenstilonsprodukt sich wieder abscheidet. Mit Mineraleituren bildet die Verbindung Salue, z. B. der unternare Salu,

ALO, H., O, H., H = OH, O, H., HOL

Diese Salze werden direkt geinglien, wenn man Amanilature und p-Oxybensaldehyd in komstrieferter, wilfrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart der ontsprechenden Starre kondensiert. Sie sind ebenfalle galb gefürbt und in Wasser leichter Balloh als die freie Anousthinverbindung, Infolge Anwesenheit des Anousthinversies sind alle diem Körper in Sode leicht 10slich; durch konsentrierte Alkalian werden die hydrolysisch gespalten [log. cit.].

p-Dimethylamino-bensyliden-areanilabure,



Diese Substanz seigt Emilishe Verhilliniese wie die p-Oxybensylidenverbindung und wird in analoger Weise erhalten durch Versehmelsten von p-Dimethylamine-bensuldelsyd mit Amenikature oder durch Seensmaabringen der Komponenten in wäßelg-srinesalamrer (um besten salmaurer) Lüsung. Die freie Anomethisverbindung sowie fine Salas sind orangeres gestirbt [loc. cit.].

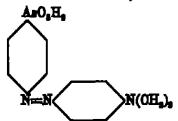
Diexybensyliden-areanileaure,

enteinkt durch Kondensation von Resoroyleldsbyd mit Arsanileiture in demelben Weise wie die vorbeschriebenen Asomethinverbindungen und bildet ein lebhaft gelbes, kristallinisches Pulver [loc. cit.].

t) Azofarbstoffe aus p-Amino-aryl-arsinsauren.

Auf die glatte und leichte Diezotierberkeit der Arsenilekure und ihrer Homologen ist bereits mehrfach hingewissen worden. Die in tiblicher Weise erhaltenen Diazo-aryl-arsinskuren sind zu Kupplungsreaktionen sehr geeignet, und swar lassen sich zur Azofarbstoffbildung die mannigfaltigsten Komponenten, erometische Besen, Phenoie, thre verschiedenen Substitutionsprodukte und ferner auch solche Verbindungen heransishen, die, wie Acetemigester und Dihydroresordin, sog, seure Methylengruppen enthalten. Je nach der Art der Komponente vollsisht sich die Kupplung in seurer, neutraler oder alkalischer Lösung. Die gebildeten Farbetoffe fallen entweder direkt aus oder sie kilonen durch Anskuern gefällt werden, sum Teil endlich werden nie durch Aussulsen isoliert. Manche disser Azofarbetoffe sind in starken Stiuren löslich, alle aber, auch diejenigen, die mit rein besischen Komponenten (wie s. B. β-Naphtylamin) hergestellt sind, lösen sich infolge der Anwesenheit des Arsenskurerestes in Alkalien klar auf, sie bilden wasserlöeliche Alkalisalse, die anch in fester Form isoliert werden können [Hhrlich, Bertheim, B. 40, 8294; D.R.P. 205449, C. 09, I, 600].

Bensolarsineaure-aso-Dimethylanilin,

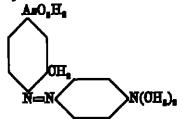


Aramilature wird diagotiert und in salassurer Lösung mit Dimethylanilin gekuppelt. Nach mehreren Stunden fullt man den Farbstoff durch Zugabe von überschünzigem Natriumscetzt. Zur Reinigung verwandelt man ihn in sein Mononstriumsels (s. d.) und regeneriert ihn daraus durch Sture. Er bildet ein rotes Pulver, unlöslich in Wasser und den gewöhn-Heben Lösungsmitteln, leicht löslich in Alkalien und Mineralsturen.

Des Mononstriums als, $O_{14}H_{14}N_{3}AsO_{3}HNs+5\% H_{3}O$, ist in kaliem Wasser wenig Ralich und kristallisiert aus heißem Wasser in roten Tafain.

Das Dinatriumsals, C₁₄H₁₄N₁AsU₂Ns₃ + 6H₂O, enistaht assodem Mononstriumsals durch Lösen in 1 Mol Natron und Fällen der stack konzentrierten Löseng mit Alkohol. Rotes Pulver, Idalich in 8 Tellen kulten Wassers [Barrowellff, Pyman, Remfry, Soc. 93, 1898].

8-MethylphenylarsinsEure-aso-Dimethylanilin,

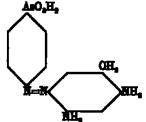


Diesotierte 4-Amino-8-methylphenyl-arsins Eure wird mit Dimsthylanilin sauer gekuppelt. Nach einstündigem Stehen wird der Ferbeioff durch Neutralieleren mit Soda abgesohieden; die Reinigung erfolgt über des Mononatriumsals.

Mononatriumsals, C., H., K. AsO, H.Ka + 5 H.O, enisiskt durch Auflüsen der rohen Farbetoffsture in Matroniange und Fällen durch Einleiten von Kohlensture. Robes, kristellinissien Pulver, mäßig leicht Rülich in heißem, wenig lästich in kultum Wasset.

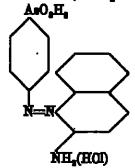
Dinatriuments, C_{is}H_{is}H_{is}AsO₂Ha₂+4 H₂O, and der kwastnizierten, whörigen Löung wit Alkahel gefüllt, bildet ein rotes Pulver, löslich in 3 Tellen kalten Wasters [Sec. 98, 1899].

Bensolereinsture-sec-m-Tolaylendismin,



Dieser Fariniest enterht als dunkniroter Riederschlag, wenn man diesotierte Amazileisen mit m-Tolayloudismin in sehwach selmaurer Lösung kappelt. Eer Reinigung wird er in Retronlangs gelöst und mit Salasium wieder ausgefüllt [D.R.P. 205 448, C. 00, I, 600]. Dieselbe Substans wird erhälten, wenn man 4-Ritrosophenylarvinskure (s. d.) mach der Roukika von Bautberger [B. 28, 1218] mit Hydroxylamin sum Antidianot kondensiert und leinteres mit m-Tolayloudismin kuppelt [Karrer, B. 45, 2360 £].

Bensolereinsture-aso-\$-Naphtylemin,



Dissotierte Arsentlature wird in salamurer Lösung mit β-Naphtylamin gekuppelt. Der Farbetoff fällt sofort als roter, kristallinischer Niederschlag aus; er ist in Soda mit tiefroter Farbe spielend löstich [Ehrlich, Bertheim, B. 40, 8297]. Nimmt man die Kupplung bei Gegenwart von Natriumscotet vor, so entsteht die salamurefreie Verbindung. Die Bildung dieses Farbetoffe haben Lockemann und Paucke [C. 08, II, 1542; vgl. auch C. 09, I, 949] benutzt, um im Harn von Patienten, die mit Natriumarsanilat (Atoxyl) behandelt weren, das letztere nachsuweisen und absuscheiden; durch Wägung des Farbetoffniederschlage, besser durch Bestimmung seines Arsengehalten, ließ eich die Methode zu einer quantitativen ansgestalten.

Bensolarsinsture-aso-Phenol, AsO₂H₂.C₂H₄.N:N.C₂H₄.OH. Dissotierts Amendisture wird mit Phenol in natronalkalischer Lösung gekuppelt. Durch Anstnern mit Salssture wird der Farbetoff abgeschieden; die Reinigung erfolgt über das Mononakriumsels. Er bildet dann ein hallrotes Pulver, unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Alkalien.

Mononatriumente, C₁₆H₂ON₂AsO₂HRa + 2½H₂O. Intatski darek Anflitsen der roken Farkstoffskure in 2 Mol. Rekvenlange und Skildgen mit Kohlandure. Bulm Ablühlen scheidet sich das Sale in gelben Tafsin ab, die in kalten Wesser fast un-löstlich, in heißem wenig löstlich eind.

Dinatriuments, C₁₈H₂ON₂AsO₂Na₃ + 8 H₂O. Dezetellung and dem Mononatriuments durch Lösen in 1 Mol. Mairon, Konsentrieren und Fällen mit Alkohol; leicht Malich in kaltem Wasser (Soc. 98, 1896).

8-Methylphenylarsinsaure-aso-phonol,

AsO, H. C.H. (OH.) FIF. C.H. OH.

4-Amino-8-methylphanylarshatture wird dissoliert und mirosalkalisch mit Phenol gekuppelt. Durch Rieleiten von Kohlessikure in die Lösung füllt des Mononatriuments aus, aus dem man durch Lösen in heißem Wisser und Austraum mit Benigskure die freie Furbeioffikure als kristellbriechen Michenehleg erhält.

Das schon erwähnte Mononatriuments, $O_{10}H_{11}OH_{2}AsO_{2}HHs + 9^{1}_{2}H_{2}O_{1}$ ist in balten Wasser wordg, in helden mäßig löslich und kristallisiert darum in Hillitabet.

Dus Dinatriumsals, C₁₃H₁₁OR₂AsO₄Ra₄ + 4¹/₂H₂O, existship and dem Manonatriumsals durch Lönen in der berechneten Mange Retroulange und Füllen mit Albehol. Löulich in 8 Tellen kalten Wassen [Bos. 93, 1896].

Bensolarsine Suro-ano-f-Waphtol, AsO,H. OH, MIN.O.H. OH.

Diezotierie Amenilature wird natuunikulisch mit β-Rapkini gekoppelt und der Furbatoff durch Salaskure abgunehieden. Die Reinigung erfolgt über des Monometrinumika.

Mononabriumusla, C₁₂H₁₁OR₂AbO₂HR\$ + \$H₂O. Wird durch Filles einer Löung des rohen Farinioffs in 2 Mol Alkuli uds Kohlandlare erhalten; es ist such in heliem Wasser nur wenig limith:

Dina trium sals, $O_{ij}H_{ij}OH_{ij}AsO_{ij}H_{ij}+6\%$ $H_{ij}O$, dunkalzotes Palver, leicht

löslich in Wasser [Soc. 98, 1897].

Weitures ther Ausfarbatoff-arminalities, sowie ther mittels Armanileaure hargestellte Dis und Polyanofarbatoffs mehe D.R.P. 212 018, C. 00, II, 487; D.R.P. 212 004, C. 00, II, 769; D.R.P. 215 228, C. 00, II, 2106; D.R.P. 222 002, C. 10; I, 2001.

a) Alkylierte p-Amino-aryl-arsinsauren.

Um zu diesen Verbindungen zu gelangen, kann man die fortigun Amino-aryl-arzineäuren alkylieren. Ein anderer Weg erscheint jedoek, soweit es zich um Glieder der para-Reihe handelt, einfacher. Wie früher gezeigt, lassen eich Alkylamino-aryl-arzinoxyde (a. d.) durch direkte Synthese leicht erhalten, indem man Arzentrichlorid auf alkylierte Arylamine einwirken läßt, z. B.:

 $+ AsOl_{g} = \underbrace{\begin{array}{c} AsOl_{g} \\ \hline \\ N(OH_{g})_{g}, HOI \end{array}}_{N(OH_{g})_{g}, HOI } \underbrace{\begin{array}{c} As(I) \\ N(OH_{g})_{g} \\ \hline \\ N(OH_{g})_{g}, HOI \end{array}}_{N(OH_{g})_{g}}$

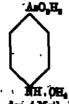
Die bequemate Darstellungsweise der alkylierten p-Amino-aryl-arsinakuren besteht daher in der Ozydation der entsprechenden, leicht zugänglichen Arsinoxyde:

$$(OH_a)_aN \cdot O_aH_aA_aO + O + H_aO = (OH_a)_aN \cdot O_aH_aA_aO_aH_a$$

Diese Oxydation ist früher in währiger Lösung hzw. Suspension mittels roten Quecksilberoxydes bewerkstelligt worden [Michaelis, A. 590, 295; 825]. Die Ansbeuten waren jedoch bei diesem Verfahren nur geringe. Weit glatter verläuft der Proseß, wenn man die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge vernimmt [Michaelis, B. 41, 1514; D.R.P. 200065, C. 08, H. 360]. Durch Anstrem der alkalischen Lösung mit Besigsäure kann dann die gehildete Arsinsäure abgeschieden werden; in anderem Füllen, namentiicht wenn die Arsinsäure leicht löslich ist, verseint man mit der sur Bindung des Alkalis geräde erforderlichen Menge Salspäure, dampft sur Trockne und entsieht dem Bückstand das Besktionsprodukt mit einem passenden Lösungsmittel, meist Alkohol.

Die alkylierten Amino-aryl-arsinskuren sind gut kristallisierende Substanzen, die in Alkalien und Mineralekuren, und zwar bereits in verdünzten, laicht löslich sind.

4-Monomothylamino-phenylarsinature



Darstellung durch Oxydetion des 4-Mathylantino-phenylandnosyde (a.d.) mit Wassertidingsroxyd bei Gegenwart von Mateunlange. See Inclinating mucht man schwach schaener, dampft zur Trocken, existhiert mit absolutem Allebol und füllt mit Potroläther. Schmals Blättehen, die blufig wie Nadeln ausschen; leicht lüslich in kulten Wasser, Allebol, kulter verdinnter Enigeture. Die Stare santeist sieh bei 190° unter Schwitzung und Anfachtumen (Mrock kowski, Dim., Hostock 1910, S. 80]. Die neutzelizierte währige Lösung gibt mit Silbernitzet einen Niedenschlag des Silbers unter "H. C.H. AsC. Ag., dasselbe bildet ein welfen, kristellinischen Pulver, lüslich in Ammoniak, sowie in Salpetenskure, das sich am Liekte duulel fürbt.

4. Dirn oth ylamino-phenylarsine kure, AsC. H., C.H., M(CH.).

Mon caydieri 4-Dimethylamino-phenyl-aminosyd in wifriger Suspension mit rotem Questhuliberoxyd; and dem singungem Flient kristallisieri die Sinne rein aus, aber nur in geringer Menge [Michaelis, A. 200, 200]. Eine well bessere Ambunis erzielt man durch Behandeln des Arsbonydes mit Wassenstoffssperoxyd bei Gegenwart von Alkali; nach vollsogmer Oxydation wird die Anshature durch Anshatura mit Resignium gefällt. He ist nicht einmel nötig, von reinem, isoliertem Anshatura mit Resignium gefällt. He ist nicht einmel nötig, von reinem, isoliertem Anshatura mit Amantrichlorid erhaltene rohe Dimethylaminophenyldishloratuin (a. d.) in Natroalangu, entforst unverändertes Dimethylamitis durch Anssolution mit Petroläther, oxydiert die alkulische Fitzeigkeit mit Wassentoffssperoxyd und fällt mit Entgelura. Endlich entsteht Dimethylaminophenylaminature anch durch Erklisen von Ansaulisture mit Dimethylamifat [Michaelis, B. 41, 1814—1818; D.R.P. 200 065, C. 68, II., 200].

Die Dirneihylamino-phenylaminature bildet lange sahmale Hittishen, die blanig wie Kudeln samushen und sieh beim Erhitzen unter Sakwitzung sameisen, ohne zu sehmelnen. Die Sänre ist sehwer Halich in haltem Wenner und in Alkohol, leishter in den heißem Filmigkeiten, noch leishter in heißer verdinnter Entgetare, uns der eie besondere gut kristallistert; sie ist ferner leisht lünich in Alkalien und in Mineralaturen.

Dus Mononairiumenia, (OH₂), N. O₂H₄AsO₂HRs + 5 H₂O, kristallisiset aus einer Lüsung der Sikure in Wasser und der berschneten Menge Soda in gillnamiden Hillitchen [M., loc. cli.].

Waitare Dialkylamine-aryl-arginelluren. Tabella 11.

Mane und Formel	Bas.	Bildengreein	Literaturagabun		
4-Dissethylamino- S-laren-phanylamin- sitare AsO _p H ₀ Be N(OH ₀) ₀	Merra, bed 985	Am dem Areinoxyd durch Oxydation mit HgO oder besser mit H _g O ₂ bei Gegenwart von Alkali	Mroeskovski, Dim., Rosiock 1810, B. 87		
4-Dissuthylamino- 8-methylphanyl- arainalure AsO ₂ H ₂	Zers, bel 170°	Analog	Michaelis, A. 600, 295; Mrosukowski, Dist., 3. 54		

Rame und Formel	Ban.	Bildungsveiss	Libraturangsben
4-Dimethylamino- 3-methyl-7-mirro- phenylaminature (CH ₂), N. O. H. (CH ₂) (NO ₂). [AsO ₂ H ₂	Zers. bei 208°	Durch Erhinen von 4-Dimethyl amino- 8-methyl-phenylarein- skare mit HNO ₂ (D 1, 2) amf 180° im Rohr	Mrocskowski, Dim., E. 55
4-Dimethylamino-9-methyl- phenylaminatare AsO _p H _e OH _e R(OH _e),	Zeru, bel 225°	Aus dem Andscayd durch Oxydation mit H _e C ₂ bei Gegenwart von Alkali	Mbenda, 8. 48
4-Dimethylamine-9-methyl-?- nitro-phenylaminature (OH ₂) ₂ N. O ₂ H ₂ (OH ₂)(NO ₂). [AsO ₂ H ₂	Verpuits	Ans der 4-Dimethyl- meine 2-methyl-phanyl- archasture durch Br- htimm mit HNO, (D 1, 2) im Bohr auf 180°	Mondi, S. 49
4-Dimethylamino-2,5-dimethyl- phonylaminature AsO ₂ H ₀ OH ₀ R(OH ₀) ₀	Zers. bei 216*	Ans dam Anthonyd durch Onydation aris H ₂ O ₂ bed Gegenwert von Alkali	Rhenda, S. 60
2.Dimethylamino-neghtyl-?- ardmalure (OH _a), H. O _{ie} H _a . AsO _a H _a	Zers. bel 800°	Analog	Mbenda, S. 67
4-Dimethylamino-naphtyl- artinelure AsO ₃ H ₂	Nors. bel 199 ⁶	Avalog	Moenda, S. 64

A) Oxy-aryl-arginshuren (Phenol-arsinshuren).

Wie die Amino-aryl-arsinelluren, so können auch gewisse Oxy-aryl-arsinelluren durch die direkte Synthese der Arsenierung erhalten werden: man erhitet das entsprechende Phenol mit Arsenellure, je nach Umständen auf 140—170° und isoliert aus der Schmelze die gebildete Arsinellure in gesigneter Weise [D.R.P. 205 616, O. 09, I, 807]. Der Arsenellurerest triti in die pars-Stellung zur Hydroxylgruppe: as folgt dies unter anderem daraus, daß die durch Arsenierung von Phenol gebildete Phenolarsinellure identisch ist mit derjenigen, die man aus der perc-Aminophenylarsinellure in gleich zu besprechender Weise erhält.

Häufiger als durch Arsenierung stellt man die Ony-aryl-arsinsturen aus den entsprechenden Amino-aryl-arsinsturen dar. Wie mehrfach erwähnt, lassen diese sich glatt diesotieren; es gelingt nun in vielen Fällen¹), die Dieso-eryl-ersinsturen durch "Verkochen" in währiger, sals- oder schwefelsaurer Lösung in Phenol-ersinsturen übersuführen. Diese kristellisieren beim Erkalten der — nötigenfalls eingemgten — Flüssigkeit aus; andernfalls isoliert man sie in Form gesigneter Salse oder derart, daß man die (salsmure) Lösung zur Trockne bringt und die Arsineture mit einem Lösungsmittel extrahiert. — In gewissen Fällen ist auch die Aminogruppe der Amino-aryl-arsinsturen leicht beweglich, z. B. wenn Nitrogruppen zu ihr in ortho- (oder para-)Stallung stehen; derartige Amino-arsinsturen gehen durch bloßes Erwärmen mit Alkalilange in die entsprechenden Oxysturen über, wohel die Amidogruppe in Form von Ammoniak abgespelten wird:

$$(NH_0)(NO_0)O_0H_0$$
. $A=O_0H_0+H_1O=(OH)(NO_0)$. $O_0H_0A=O_0H_0+NH_0$.

Haddich ist es bekannt, daß die Phenolither in ihrem Verhalten den Kohlenwasserstoffen nahestaben. Daher können Arsinskuren der Phenolither nach den gleichen Methoden erhalten werden, wie die Arsinskuren mit Kohlenwasserstoffrest (s. d.). Men geht also vom tertikren Arsin aus und verwandelt es in das primäre Chiorarsin, sus welchem dann durch geeignete Oxydation die Arsinskure entsteht;

Ortho-Rethe ($\Delta s O_s H_s : OH = 1 : 2$).

2-Oxy-5-nitro-phonyl-arsinsaure,



Man erwikmi R-Amino-5-nitro-phenyl-areinalure (s. d.) mit starker Kalilange auf 90—95°, wobel Ammoniak entwickels wird. Die Operation gilt als beendigt, wenn Diazotierungs- und Kupplungsvermögen der Filmigkeit verschwunden sind. Durch passende Neutralization mit Salz-

⁷⁾ Elebein eilen jygi, das Verhalten der halogenierten p-Amine-phenyl-aminellaren.

sture läßt sich das Reaktionsprodukt als Monokaliumsals, oder aber, durch Zugabe von mehr Salssäure, als freie Säure isolieren, die sich aus Wasser in diamantgiäusenden, hell bernsteingelben, derben Kristallen ansscheidet). Diese sind schwer löslich in kaltem, siemlich löslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol und Holsgeist, unlöslich in Asther. In alkalischen Mitteln lösen die sich mit intensiv gelber Farbe. Sm. 247—248° unter Zersetzung. Wird die Verbindung durchgreifend reduziert, s. B. mit Natriumhydrosulfit, so entsteht, unter gleichzeitigem Uebergung des Arsensturerestes in die Arseno- und der Nitrogruppe in die Aminogruppe, 2,2'-Dioxy-5,5'-diamino-arsenobensol (s. d.), dessen Dichlorhydrat isomer ist mit dem Hellmittel Salvarsan (Benda, B. 44, 8995—8997).

Monokaliumenle, (MO₂(OH), O₂H₂AsO₂HE + H₂O. Bildung siehe oben. Erisinlisiert een währigen Alkohol in kaum gefärbten Nadeln oder Biltinben, die sich in Wesser leiste liege.

Dikaliamaala, (NO₂)(OH)C₂H₂AsO₂K₂. Man Ret das Monomatriumaals in der erforderlieben Mange Kalilange und fillt mit Alkohol; gelbe, verälzis Nadala [los. etc.]. 2-Ozy-3,5-dinitro-phenyl-arsinskure, OH, C₂H₂(HO₂).AsO₂H₂.

Eur Darstellung nitriert man S-Oxy-i-nitro-phenylaminature mit Salpeter-sekwefeleture bei niederer Tumperatur und gießt dann auf Ein. Die mach Engenem Staken ausgeschiedene Dinitrostere wird aus holfem Wasser umkristellisiert und sekulist dann bei 257°. Ihre Lösung is Lange ist noch weit intensiver (bis orunge) guftrit, als die der Monomitre-Vertindung; "ein unterscheidet eich von der leisteren auferdem in charakteristischer Weise dadurch, daß sie durch Eossia von wenig Hydroulift sieh unstahnt tiefrot fürbt (Hildung der Mitro-amino-oxyverbindung 7) und erst bei Konsta von überschitungum Hydroulift beim Erwiemen heller wird, wührend die Monomitro-Verbindung fast sofort entfürbt wird und die erwähnte Farbrecktion mieht gibt" [Benda, B. 44, 2206]. (Vgl. das analoge Verbalten der inomeren 4-Oxy-8, 5-dinitro-phenylarsins Euro im Vergisich zur 4-Oxy-8-nitro-phenylarsins Euro).

Purs-Reike (AsO₂H₂: OH \rightleftharpoons 1:4),

4-Oxyphenyl-ersineEure, Phenol-p-ersinsEure.



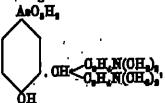
Die Arsenierung des Phonois verläuft derert, dest men molekulare Mengen von Phonoi und Arsensaure mehrere Stunden unter Rühren und Rückfuß auf 150° erhitet. Nach dem Erkalten wird mit Wasser auf

⁷⁾ Die Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Nateiumarments auf diametiertes Ritro-aminophissol (HH, 1-OH 1-RO₂ == 1 + 2 + 5) [D.B.P. 250 254, C. 15, 21, 222].

genommen, vom Ungelösten abfiltriert und im Vakuum zur Trockne gebracht. Dem Bückstund entsieht man die Arzinsture durch Accion und reinigt sie durch Kristallisation aus Biscorig [D.R.P. 205616, C. 09, L 807]. - Bequemer ist die Danstellung aus Arsanilsaure. Diese wird in schwefelsturer Lösung mit 1 Mol, Natriumnitrit dissotiert und die nötigrenfalls filtrierte Diazolösung bei es. 70 verkocht. Zweckmäßig isoliert man das Reaktionsprodukt in Form des gut kristallisierenden Mononatriumsalses; zu diesem Hude fällt man aus der heißen Lösung die Schwefelsture mittels Bariumkarbonet, seugt vom Bariumsulfat ab, verseint das Filirat, falls es barinrahaltig ist, mit ein wenig Natiriumsulfat und engt unter Zusatz von Tierkohle zur Kristallisation ein [Bertheim, B. 41, 1854; D.R.P. 205449, C. 09, L 600; D.R.P. 228796, C. 10, H. 517], Man kann auch in salssaurer Lösung dissotieren, die Lögung zur Trockne dampfan und aus dem Rückstands die freie Phonologicalure durch Extraction mit Action gewinnen [Barroweliff, Pyman, Remfry, Soc. 98, 1895] 3.

Die p-Oxyphenylarsinellure kristallisiert in Prismen, die bei 178 bis 174° schmelsen [Soc. 98, 1895 ist 170—174° angegeben]. Sie sind auch in kraltem Wasser schr leicht löslich, ebenso in Alkohol und verdünnten Mineralaturen, weniger in kaltem Aceton; in Acther und Besignster lösen sie alch nur sehr wenig.

Die wäßrige Löung der Phenol-arsinelure gibt mit Bieenchlorid keine Färbung; auf Zusais von Bromwaner entsteht unter Abstalung des Arsenslurerestes Tribromphenol. Versucht man, Diesoverbindungen mit Phenol-arsinelure zu kuppeln, so tritt die Azogruppe in parce-Stellung zur Hydroxylgruppe unter Abspaltung des Arsenslurerestes; dieses Verhalten, das dem der p-Oxybenzos-slure entspricht, ist um so auffälliger, als anderseits die Oxyphenylnreinslure sich mit Tetramethyl-diamino-benshydrol glatt kondensieren läßt zu der Leukoverbindung



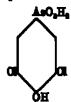
die dam weiter sum Farheinff oxydiert werden kann [Benda, B. 44, 8449].
Monone triums als., OH. C.H. AsO. HNa. Dezziellung aus Arandskure siehe oben. Das Rohprodukt wird aus verdinntem Alkohol umkristallisiert; es bildet dann verfilste, weiße Nädelchen, die sich in Wasser

¹⁾ Rine weitere Danielluigemeftede besteht in der Rinwickung von Natriumneueralis suf dissoftenties p-Austrophenel (D.R.P.-200984, C. 18, II, 888).

leight mit neutraler Reaktion lösen und meist 2 h Mol Kristellwasser enthalten. Durch Trocknen bei 100° wird das wasserfreie Sals orhalten [Bertheim, B. 41, 1854].

Die Aiomgruppierung OH. C.H.As ist biologisch wichtig geworden, weil sie nach Ehrlich eine gewisse spirillouide Wirkung susübt. Dies wurde die Veranlassung, sahlreiche Derivate der p-Oxyphenylarsinstere und inebesondere deren Reduktionsprodukte hersustellen und hiologisch zu erproben, um so eine Verbindung mit maximaler Wirkung auf die Parasiten, aber von minimaler Schädlichkeit für den infisierten Organismus hersussusuchen. Hin solcher Stoff wurde schließlich in dem salmeuren 8,8'-Diamino-4,4-dioxy-arsenobensol (Salvarsan) (s. d.) gefunden [vgl. Hhrlich, Bertheim, B. 45, 756].

8.5-Dishler-4-oxy-phenylarsinshure,



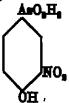
Man 1856 Entriumhypschlorit auf 4-exyphenylarsinasures Natrium einwirken. Beim Anslingen mit Salesture füllt ein Gemisch aus der gechlorien Arsinsture und Trichlorphenol aus, aus welchem Asther nur das leisture heraunliet. Die Stare bildet Prismen, die in Mathylalbohol leicht, in Wasser wenig löslich eind und sich bis 200° zicht verfadern (D.R.P. 255 450, C. 11, H. 178—175). Biologisches Verhalten: Ehr-lich-Hata, Gemotherspie der Spirillosen, S. 19.

8,5-Dibrom-4-oxyphonylarsinsbure, OH.QH_e(Br)₂.AsO₂H_p enicioht enelog wie die Dichlorverbindung durch Behandeln von 4-oxyphonylarsinsburen. Heirium mit Heiriumhypotromit, Austreen mit Salmiture und Aussiehen des nebenher

gebildeten Tribromphenols mit Aether [loc. ett.].

8,5-Dijod-4-oxy-phonylarsinsture, OH. (I_tH₂(I)₂, AsO₂H₂. Man behandelt p-Oxyphonylarsinsture bel Wasserbediumpernier mit namierendem Jod, wie man es durch Wesheshvirkung von Jodhalium mit Kaliumjodes bel Gegenwart von Sekwefalsture erhält. Dabet scheldet sich die Dijod-oxy-phonylarsinsture in quantitativer Ambunie ab. Sie verändert sich zicht bis 980°, bei höherer Temperatur tritt Secretzung unter Abspaltung von Jod ein [loc. cit.].

8-Mitro-4-oxy-phenylarsinshure,



Diese Verhindung kann auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Hetweder man geht von der p-Oxyphenyl-arsinalure baw. deren Mononatriumsals aus, rührt dies unter Kühlung in konsentrierte Schwefelsture ein und nitriert mit der theoretischen Menge Salpetenslure bei 0°; beim Bingiaßen in Wasser kristellisiert dann die Nitroskure aus [Benda, Bertheim, B. 44, 8446; D.R.P. 224958, C. 10, II, 701—702]. Oder man erhitet die 8-Nitro-4-amino-phenylarsinskure (a. d.) mit starker Kalilange auf dem Wasserbade, wobel die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetet wird; die Reaktion ist beendet, wenn Diasotierungs-und Kupplungsvermögen der Masse verschwunden sind. Durch Verdünnen mit Rie und fraktionierte Füllung mit Salmäure lüßt sieh dann die Nitrophenol-arsinskure abscheiden [Benda, B. 44, 8451; D.R.P. 285141, C. 11, II, 115].

Die 8-Nitro-4-oxy-phenylarsinskure kristellisiert aus Wasser in fast weißen, ührensrtigen Gebilden oder in derben, bernsteinfarbenen Prismen, die sich beim Erhitsen unter Feuerenscheinung sersetzen. Die Sture bildet mit Alkalien drei Reihen von Salsen, die man durch Lösen in der erforderlichen Mange Alkalilauge und Füllen mit Alkohol erhält. Das Mononatriumsals ist hellgeb und reagiert sener, das Dinatriumsals endlich, das auf Lackmus elkalisch, auf Phenolphialein neutral reagiert, tritt in swei Formen, einer orangefarbenen und einer roten (aci-7) Form auf, die sich ineinander überführen lassen [Benda, Bertheim, loc. cit.].

Die Nitrophenol-ersinature ist ein technisch sehr wichtiges Produkt, denn bei energischer Reduktion geht eie in 3,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol, die Base des Hellmittels Salvaran, über [vgl. Mhrlich, Bertheim, B. 45, 757].

p-Toluolsulfoshure-ester der 4-Oxy-8-nitro-phenylarsinshure, (OH_QH_8O,.O)QH_(NO_MASO,H_.

Man behandelt Hitrophenolarsinsture in codesikalischer Lösung mit p-Toluolsulfocklorid. Das mit Mure amgefüllts Hohprodukt enthält noch Ausgangsinsterial, von dem es durch gesignete Kristellinstion am sehr viel heißem Wasser getrunch wird. Hilbergitzunde Blütteben, Sm. 171° nach verherigem Erweichen. Der Enter wird sehr leicht verseift; in Hilmrhomet löst er sich swer farbles, in kuntischem Alkali aber sofort mit gelber Farbe, die alsbeid gelbertinge wird und von einer alkalischen Lörung der freien Stare zieht zu unterscheiden ist.

8.5-Dinitro-4-exy-phenylarsinehure,

4-Oxyphonyl-andmentes Batrium wird in konsentelerie Schwefeleiter eingerührt, worden min mit überschündiger, ranchender Schpeterslare bei + 15 bis + 90° nitriert. Nach dem Ringielen in Wasser hubstallisiert die Dinitroslare in kieinen,

gelblichen, rantenförmigen Platten [Benda, Bertheim, B. 44, 8448; D.R.P. 994988, C. 10, H. 701—705]. Disselbe Verbindung kann man anch ass der 3,5-Dinitro-4-amino-phenyl-arsins Eure erhalten, wenn man de mit 10% iger Kalflange gritist; die Aminograppe wird dabei in Form von Ammoniak abgespalten und durch Hydroxyl erseint [Benda, B. 45, 56].

Die Dintisophenol-arsinellure verpufft beim Erhlissen unter Fenerenschafuung. Ihre währige Lösung ist weit intensiver gefürbt als die der Monositro-akare. Neben leisterer 185t eie sich deckunk erkunnen, daß man sur alkaliseiten Lösung ein wenig Kakrismhydromitit fügt: ein Farbenumechlag nach Dunkelrot (Bildung von Mitro-amine-Verbindung?) seigt die Anwesenheit von Dinitro-verbindung?

4-Acetexy-phonylarsinshure, CH_OO.OC_H_AsO_H_

Phenol-aminetare wird mit Bulgsturesakydrid, dam ein wunig konsentrierte Schweibleiten sugessist ist, gekocht. Die ausgeschiedene Substant wiecht man mit Ligerin und kristellisiert um Assten um. Man erhält Radeln, die bis \$50° nicht seknalem. In kalten Wasser sind sie sahr leicht löulich, werig löulich in kaltem Alleihol. Assten.

Des Mononstriumsals, C.H.O.OC.H.AsO.HNa + 8H.O. kristallielert aus Wasser in fainen Medeln, die in Wasser leicht, in Albohol wunig Mulich sind [Barrow-

eliff, Pynan, Bemfry, Sec. 90, 1896).

4-Methoxy-phenylarelneture, Anisylareinsture, CH₂O, C₂H₄AsO₂H₂. Man fibrt des 4-Methoxy-phenyldichlorersin (a. d.), CH₂, O, C₃H₄AsO₂, durch Chler in des Tetrachlorid über und lieb dieses in Wasser, oder man behandelt des Dichlorsnin gleich bei Gegenwart von Wasser mit Chlor; aus der Löung kristallielert dann beim Erkelten die Anisyl-aminellure aus. Die so erheitenen Prägarste sind jedoch ein wenig Chlor-haltig; ein Chlor-freies Produkt ersielt man durch Oxydation des Dishloramins in Messelglöung mit Wassersioffsuperoxyd; die reine Verbindung schmilist bei 200°. Des Silbersels,

OHO. CH. . AsO, Aso,

fällt auf Eustie von fillbernikelt an der mit Ammoniak neutralisierten Lösung der fäure als weiter Rederschlag aus [Michaelis, Weite, B. 20, 51; M., A. 800, 200].

4-Methoxy-phonylarsinsbure-anhydrid, CH₂.O.Q₂H₃.AsO₂, resulted dutch mekmiladigm Trockson der Anlayl-archesters bei 190---200°; bei höhteren Britism schmillet es im Gegenseis sur Since nicht. Durch Kochen mit Wesser wird es wieder hydratisiert [Michaelin, Weite, B. 20, 52].

4-Acthory-phonylarsinsEuro, Phonotyl-arcinsEuro,

CHO.CHAO.H.

Diess Verbindung wird analog der vorsiehenden erhalten, indem man Phanetylchletzein, Q.H.O. Q.H.AsCl., bei Gegenwart von Wasser in der Wärms mit Ohler
behandelt [Michaells, A. 200, 200]. Man kum die Bäure auch in sehr bequemer
Weiss derstellen, wenn man p-Ambro-phenylamineliure in absolutem Alkohol mit
Asikylatisk diesotiert und verkreibte es wird dabei also die Diesogruppe durch die
Asikozygruppe ersebt [Bertheim, B. 41, 1834]. Die Substans bildet welße Prismen
aus Wasser. Den Schmelspunkt gibt Michaelte aus 200-210° aus dagugen beobsektets Bertheim, daß der Schmelspunkt infplge Anhydristerung der Sture je
man der Art des Britisens bedeutend varifert; bei möglichet schmelsten Erkitzen
zeimels die Sabstans bei 183° unter Anfelden und unmittelber derunffolgendem
kristelltpfeshen Wiederunkeren; ein sweltes Schmelsen dieser Masse text bis 245°
zicht ein.

Phenylglycol-p-arsinesure, Phenoxy-assig-arsinesure, COQH, OC, H, OQH, AsO, H.,

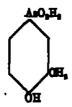
Man erhint p-oxyphenyl-aminannen Ratrium in kommunisteriar währiger Löung mit 2 Mol Chlorumigalare und 8½—4 Mol Ratriumhydrunyd mehrare Stunden unter Rhahfaß. Hierard wird abgeltählt, filiriart und mit Salasture angestaart, webel eich des Henkilonsprodukt abscheidet; es kann um Wasser oder Eisenig umkristallistert werden. Spielige Kriställeben oder Thfeleben, die in Wasser, Methyl- und Asthyl-alkohol Ratio, in Asther, Bensol fast unlästich sind; sie sintern oberhalb 150° und verkohlen bei höherer Temperatur. Mit Alkalien und deren Karbonston bildet die Stare leicht Ratios Salas [D.R.P. 216 270, C. 09, II, 2105].

Phenylthioglycol-p-arsine ture, 000H.0H.BQH.AsO.H.

Eur Darstellung dieser Verbindung geht men von der Amenikaure aus, diesetiert dieselbe und führt die durch Umestang mit Kallunussthogenet bei Gegenwart
von Sode sunfichst in den Kanthogenes unterester der Thiophenelareinsaure, C.H.O.CE. SC.H.AsO.H., über, der durch Erwärmen mit Alkali sur freien
Thiophenelareinskure aufgespalten wird. Die leistere wird nicht isoliert, amdern
durch Eugebo von Chierenignkure und einer pessenden Alkalimenge, sewie weitzete
Erhitzen gielch in die Phenylthioglysol-arsinas ure übergeführt, die men
durch Anstnern der eingezagten Fifzeigkeit abscheidet und aus Wasser wiederholts
unkristellieiert. Sie bildet dum gelbliebe Ridelehen, die beim Erhitzen über 170°
sintern und bei etwa 187° unter Egestisung sehmelsen [D.R.P. 216 270, C. 60, H. 2106].

Homologe der 4-Oxyphenyl-arsinsbura

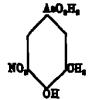
4-Oxy-8-methylphenyl-arsinshure, ortho-Kresol-arsinshure,



Die Stare enisieht in direkter Synthese durch Arsenierung von o-Kresol bei 140°. Die erkeliete Schmelse wird mit Sode extendiert und der Anseng mittele Asther von o-Kresol befreit. Men fliriert, mecht mit Salmflure kongonner, dampft im Vakmun zur Trockne und entsieht dem Rücknisch des Reaktionsprodukt mit Aceton [D.R.P. 205 516, C. 09, I, 807]. Bequemer int die Damiellung um 4-Amino-S-mathylphenyl-arsinsbure, die men in sekwefeleturer Lösung diamotiert; die Dissolösung wird darent bei Gegenwart von etwas Tiestoble daren Rinleiten von Wasserdsungt verkocht. Am der eingesegten Filmsglutt scheich sich die o-Kresolandikure in kristellisierter Form ab. Sie im keine häuleh in beliem Wasser, Holzgeist, Alkohol, Asston, Hennig, finn und kohlensauen Alkulien. Am Wasser kristellisiert zie in kristigen, weißen Stalen und Radeln, die 1 Mol Kristall-wasser enthalten und bei 180° sehmelsen; der Schmelspunkt der wahserfreien Substans liegt bei 200° [Benda, Kahn, B. 41, 1975].

Das Mononatriumsels, OH. Q.H. (CH.) AsO, HEa + 2 H.O. kristalisieri sun Wasser in Platiun, die in 4 Tellen kulten Wasseri nitt nachesler Reaktion [Selish sind) en ist in Alkohol wenig limitik [Barroweliff, Pyman, Beinfry, Soc. 98, 1896].

4-Oxy-Smethyl-S-nitro-phenylersinshure, Hitro-o-kresol-



Die Verbindung wird emalog der Elizophenol-amineture erhalten, indem man entweder die o-Kraulaminstere in konsentrierter Schwefeldure mit 1 Mol Salpetersture nitriert [Benda, Bertheim, B. 44, 8448; D.R.P. 984 988, C. 10, H. 701—702], oder aber die 4-Amino-2-methyl-5-nitro-phenylanzine Lure mit starter Alkallange whitsi [Benda, B. 44, 8480; D.R.P. 985 141, C. 11, H. 115]. Die Mitro-kraulanture bildet sekwach gelbliche Elkitchen oder Nadeln und ist in Wasser sekwarer ifeliek als Elizophenol-amineture, der sie in ihrem übrigen Verhalten sehr Elmlich ist.

4 - Acctory - 8 - methylphonyl - arcinsture, OH,OO.OO,H,(OH,)AsO,H, wird enelog der Acctory-phonylaminellure (s. d.) durch Kochen von o-Kresolaminellure mit Enignturenhydrid und wenig konnenicierter Schwefeleiture erhalten. Hadeln sen Accton, wenig libiteh in kaltem Wesser, leicht löulich in Alkohol; Sm. 184—188°. Das Mononatriumsals, OH,OO.OO,H,(OH,)AsO,HMn + 4H,O, bildet Nadeln, die in Wesser leicht mit neutraler Beskilon löulich eind, während sie eich in Alkohol mir wenig liten [Barroweliff, Pyman, Bemfry, Soc. 38, 1886].

4-Oxy-2-methylphenylarsinshure, meta-Kresol-arsinshure,

THOTAL PROPERTY. HO

Man verschmilet m-Krasol mit Arameteren; die Aramierung erfolgt in diesem Falle aus bei es. 170°. Des Produkt sintent bei 180° und schmilet bei 182—185° unter Zerestung; in suinen Löslichkeitsverbältnissen gleicht es danjungen der isomeren o-Krasolandenter [D.R.P. 205 616, O. 40, I, 207].

4-Oxyaaphtyl-1-arsinsanre, a-Maphtol-arsinsaura



a-Haphtylamia-archetters wird bei Gegenwart von Schwefelsture mit Matriamnitrit dissotiert und die Dissolieung durch Hinleiten von Wasserdampf verkocht. Man indiert die gebildete Haphtolexeinsture in Form des Katriumsalzes, das, durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gegeinigt, in Midelehen erbeiten wird. Durch Zurlegung mit Skure gewinnt man derens die freie Haphtolexeinstere. Diese kristellisiert in farblesen Midelehen oder Blätishen, die in kultem Wasser sehwer, in heitem leichter lüstich sind; in Alkohol lösen sie sich übenlich inleit, finst gar nicht in Asiber, Lignein, Chleroform [O. und B. Adler, B. 41, 684; D.R.P. 205 775, O. 68, I. 681].

a) Carboxylierie Aryl-ersinskuren, Bensarsinskuren.

Wie die Bemolhomologen durch Oxydation in Benzolearbonsturen übergeführt werden können, so lassen sich disjenigen Arylarsinsturen,

die alip hatische Seitenketten (meist handelt es eich um Methylgruppen) im Bensolkern enthalten, su carboxylierten Aryl-arsinaburen, walche men auch Bensarsinskuren nennt, oxydieren. Im ellgemeinen verläuft der Process derart, das man die zu oxydierende Arsinesture in 1 oder mehreren Molen Alkalilange löst und in der Wärme mit Kaliumpermanganet behandalt. Ist Entitivbung eingetreten, so filtriert man vom Mangansuperoxyd a.b., konseniciert des Filtres und isoliert die gebildete Benzareinstare, was moist durch passenden Zusetz von Mineralsture geschehen Die Produkte bedürfen häufig weiterer Reinigung. Statt mit kann. Kallum permanganat, gelingt die Oxydetion biswellen auch durch Erhitzen der Arminelure mit währiger Salpeterelure (D. 1,2) im Einschluhrohr. — Buthelt des Anegangemeteriel eine Aminogruppe im Molekül, so muß diese stankehet durch Acylierung geschützt werden: es resultieren denn bei der Oxydation Asyl-amino-benzarsinskuren, die durch Entacylic rung in Amino-bensarsinsauren übergehen. loisteren kann man, belepielsweise unter Benutsung ihrer Diesoverbindungen, weitere Synthesen susführen.

Die Derstellung eerboxylierter Arylarsinskuren ist such noch auf andere Weise als durch Oxydation möglich. Man kann aus den Aminosryl-mrsinskuren über die Dissoverbindungen Nitrile erhalten und aus diesen durch Verseifung die entsprechenden Bensaminskuren.

9- Carbony-phenylarsinehure, ortho-Bennarsinehure,



Durniellung durch Birwirkung von Reirinmersenit auf diesotierte Anthrondellure. Kristellisiert aus Wasser in sehören, welfen Radain. Des Hatriannels ist in Wasser leichter Reilich als die freie Sture [D.B.P. 250 264, C. 12, H. 888].

B-Carboxy-phenylarsinshure, meta-Bensarsinshure,

[1]AsO,H., C,H., COOH[8].

Man erhält die Verbindung durch Oxydation von 8-Methylphenylarsinstare, gelöst im es. 2 Mel Kalilange, mit Kalinupermangannt. His kristallisiert in glünsenden Blätischen, die in Wasser und Alkohol. leicht löslich eind (Untermitied von der parcs-Hure); beim Erhitmen schmibts die nicht, verliert aber Wasser unter Bildung des Anhydride. Des Calolumeals eniepricht der Formel:

es bildes kleine, viquelitige Tafela, and ist in Wester leicht Belieb. Des neutrale Bilbersals,

OH < 000

in the welfer, wasserenbelicher Rederableg [Michaelis, A. 200, 200]

- 8-Carboxy-phenylarsinsture-anhydrid, COOH.C₂H₂,AsO₂, entsicht durch längure lichtimen der fäure auf 290°; gelblishes Pulver, das eich beim Erwirmen mit Wasser wieder hydratisiert.
 - 4-Oarboxy-phenylarsinsture, para-Benzareinsture,

4-Methylphenylarsindure wird in alkalischer Lösung bei eine 60° mit Kalismpermangtant exydiert genath der Gleichung:

CH₂. C₂H₂AsO(OE)₃ + 2 EMnO₄ = COOK. C₂H₂AsO(OK)₃ + 2 MnO₃ + KOH + H₂O. Let Heiffirbung eingetreten, so flicter man vom Mangammperoxyd ab, komzeniziert das Flitzei, überskiigt mit Hesseig und dampft sor Trockus. Der Rückstand wird von Kaliumasstat durch Extraktion mit Alkohol befreit. Er siellt dann ein übergaures Kaliumasla der p-Benzarsinsture des. Aus der Lösung desmillen

in heißer, konnentrierter Balssäure kristallisiert beim Abkühlen die reine, freis Bernarsinstans [La Coste, B. 18, 2177; A. 208, 4].

Mach Michaelis [A. 890, 305] last sich die Oxydation der 4-Methylphanylandnature bei weiten bezer und rausber mittele Sulpetantiere durchführen. Man
arbitet je 3 g Substans mit 40 g Sulpetantiere (D. 1, 2) im Bombenrohr 18 Standen
auf 180° und bezoelts denn mur den Robrinkelt unf dem Wasserbade einendampfen
und den Rückstand unsukrisiellisieren, um reine Bemannhatture zu erhalten.

Branchi man größere Mangen Beneuminskure, so empfiehlt sich die Derstellung son Arstwilekure. Diese wird diesetiert und die Dissoverbindung euroh Unseitung mit Coprospontingsakulium in p-Oyanphenyl-arsinekure,

AsO, H., C.H., OH,

übergeführt. Das Hitell kranckt zicht isoliert zu werden, man verseift au vielmehr sofert durch Koshen mit überschünigem Kall. Die sinzk eingeengte Masse bleibt dasm 19 Stunden in der Külte siehen, wornef man von ausgeschiedenen, anorganischen Saham abungt. Am dem Filtrat füllt men durch Salasture die Bennandasture und reinigt eie durch eine erste Kristallieniken aus Wasser und eine sweite aus starker Salasture [Bertheim, B. 41, 1857].

Die p-Bennereinsbure bildet furblese Tafaln oder perlimitiergitinende Ritichen oder soch feine, verflete Nadeln. Sie ist in Wasser, Riemig und kaltem Alkubel siemlich schwer Ralich, leichter in heißem Alkubel. In Alkulien und deren Karbensten lieb sie eich leicht zu wasseriörlichen Salsen. Beim Erhitem anhydrisiert sie sieh smilehet, späier, bei 220°, findet Kenneisung unter Braunfürbung siett [La Coute, A. 208, 51.

Uebersaures p. bensarsineaures Kalium,

$$0_{t}H_{t} < \frac{000H}{\Delta_{t}O_{t}H_{0}} + 0_{t}H_{t} < \frac{000H}{\Delta_{t}O_{t}H_{0}}$$

Die Gewinnung dieses Salaes ist sehem oben erwährt worden. Aus heifem Wasser kristallielert es in suhönen Tufain des jeiktinen Systems. Heim Hehitem auf 160 bis 170° verliert es 2 Mol Wasser (je eines aus jeder Arsinstausgruppe). He hält sehr institutelig Kalium fist; will men es sweeks Berwinnig der freien Bäure neringen, eo maß man mit veröffunter Salassture im Trockne danspfan, oder aber aus konsentrierter Salassture underheitellieleren.

p-Benesianantes Caleiam.

Perinnitergilmende Bilitahen, sehwer lielfah in kalium, obwas leichter in heilem Waster; autstaht durch Mindatopfur von neutralen bemerntusarum Mairium mit überschünigen Chloresleium und Auswasshen des Bückstandes mit kaltem Wasser, p-Bennersinnenzen Bilber,

O.H. < \$000 A.E.

weißer amorpher Riederschlag, entsteht durch Fällen einer mit Raison genen neutralisierten Lösung von Benesteinskure mit Hilbennitrat [Lu Conte, A. 208, 6—11].

p-Bennersinsbureanhydrid, 000H. C.H.AsO. Die Anhydriderung der Bennerinsbure erfolgt volleiändig eret bei 210°. Das Anhydrid bildet ein sehwach gelblich gefärbtes Palver, das sieh bei 260° serseint. In beiffem Alkohol inte es sieh und sebeldet sieh beim Verdunsten in underslich kristallinischen Krusten wieder aus [La Conto, A. 208, 5].

p-Benearsinshire-methylester, AsO,H,.QH,.QH,.0000H,

Man erkitet benenninneren Silber mit Jedmethyl auf 100°, destilliert des überschünige Halogunalkyl ab und behändelt den Rückstand mit Asther. Beim Verdunten der Etheriethen Lösung sebeldet eich der Heize in farblosen, kristellinischen Krusten ab. He schmilst beim Hehitsen nicht und wird durch längeres Kochen mit Wasser, leichter beim Heytermen mit Alkalien versuff (L.s. Conto. A. 208, 181,

2-Methyl-4-earboxy-phenylarsine bure oder 4-Methyl-2-earboxy-phenylarsine bure.



9,4-Dimethylphenylaminene wird mit der für die Oxydetion einer Methylgruppe berechneten Mange Kalimmpermangenen behandelt. Des durch Umkristellisieren aus Asiher-Alkohol gereinigte Frodukt semetat sich beim Erklimen über 200°, ohne su unkmahnen, und ist in Wesser löslich. Bei längsvan Erwärmen auf 190° vertiert die Suhstans 1 Mol H_oO unter Uebergang in des Anhydrid. Die nestralisierte, währige Lösung der Stare gibt mit Silbernitzet einen Riederschlag des sauren Silbersaluse,

 (OH_s) , $O_sH_s < 000H_{A_sO_sA_{gl_s}}$

[Michaelie, A. 600, 205].

5-Methyl-2-oarboxy-phanylarmanure, COOH, C.H.(CH.)AsO.H.

Bristeht durch Oxydetion der 2,5-Dimethyl-phanylaminmer weiße Kristelle, sehr schwer lüslich in Wasser, leiste Stelleh in Allebhol und Asther. Sm. 208°. Das amorphe Silbergals enthält ebenfalls nur 2 Atome Ag [M., A. 530, 530].

2,4-Diearboxy-phenylarsinshure, (COOH),C.H.AsO.H.

Men behandelt 9,4-Dimethylphenylambature in alimiteiter Löung mit so viel Kallampermangumat, als sich für die Oxydation bei der Methylgruppen beroeinset. Des Filtrat vom Manganetipermyd wird salmanur gemankt, sur Troeine gedampft, und der Rösinstend mit Asther-Albahol amgesogen. Des Produkt ist sent mahrmaligem Umkristallisierun rein; beim Richinen amestet as sich, ohne su sakmalum [M., A. 880, 888].

B-Mitro-4-sarboxy-phenylassinshure, Mitro-bensarsinshure, COOH. O.H. (MO) AsO.H.

3-Miro-4-methylphenylarelessen wird in alkalischer Lösung mit Kalinasparmengenet oxydiert. Des Produkt kristellistert in felnen, wellen Midelehen, die in Wasser tulberet laicht liulich sind; sie vertuutsen sieh nicht bis 800° [M., A. 650, 826].

4-Acetamino-8-carboxy-phonylarsineaure, Acetanthranil. arsinaaure 000H.Q.H.(NH00CH.)AsO.H.

4-Assistanno-S-methylphenylaminature wird in 1 Mol wifelger Rairenlange gelint und in der Witzes mit der theoretischen Mange Kaliumpermanganat exydiert. Das Filirat von Mangansupermyd wird konstniziert und durch Salminre das Realitiansprodukt abgeständen. Um es gans frei von Ausgangematerial en erhelten, löst man es in so viel % n-Katrulange, daß Lackmus gende geblich wird, fliriert und verstat mit überschinzigen Mesnig. Dabel scheidet zich unverladerte Acciaminomethylphenylaminature ab, während die ettelne mare Oarbonsture durch die Raigefare nicht gefüllt wird. Rach 12 Stunden wird abgesangt und aus dem Filirat durch Salmiture die gereinigte Carbonsture abgeschieden, die dann noch am Wasser unsukristallisieren ist. Sie bildet lange, dünne Haare, die 1 Mol Kristallwasser enthalten, oder kurne verfliste Midelehen. Schmilit um 200° unter Kensetzung; bestimt sientlich stuck mare Eigenschaften, blitzt a. B. Kongopapier und löst eich zieht in verdünnter Salmine [Kahn, Banda, B. 41, 2861; D.R.P. 202717, C. 08, II, 1705—1706; O. und R. Adler, B. 41, 282].

4-Amino-3-carboxy-phenylarsinehure, Anthranil-arsinehure, COOH. Q.H.(MH.)AsO.H.

Butstabi durch Brincylistung der vorstabend beschriebenen Asstylverbindung, am bequeseten durch Britisen und Bindampfan derselben mit Sakuture (D. 1, 19). Durch Umkristellisieren am Wasser erbült man besemartig angeordnete Aggregate feiner Hadeln, derbere Büdelchen resellieren am Elesseiglüsung. Die Skure schmilst bei 245° unter Estweisung; ihre währigen Lüsungen fürben sich auf Zumin eines Tropfens Elesseklorid reigelb [Kahn, Benda, B. 41, 8869].

4. Carbamino-8-carboxyphenyl-areinsEure,

H_O.A/_HTOOHH_H_D.HOOO

Man behandelt das Direktinnsche der Anthreutlandentere (s. d.) in wißriger Löung mit Kaliumsysset (4 Mol) und Eisenig (4 Mol); nach Steitndigen Staken wird der gehildets Hannisel durch Sennin von überschündiger Habsitare abgeschieden [D.R.P. 218145, O. 60, H. 1025].

4-Acciemino-S-carboxy-phenylarsinsEure,

H₂O₈A(₄HOOOH₃)A₉O₂H₂.

Dies Salvines wird durch Oxydation der 4-A octamino-S-mothylphonylarsineture ethelian unter Einhaltung derselben Bedingungen, die für die Darstellung der teomen Assisnikanikanikarineture angegeben wurden. Des Produkt kristellisiert sin Wasser in spröden Radeln und sehmlist um 200° unter Estretung [Kahn, Bonda, B. 41, 2004].

4-Amino-S-carbony-phonylareinaBure, COOH. C.H.(SH.)A.C.H.

Inizieki duzek Entacyligrung ilaye vorstehend beschriebenen Acetylverbindung. Die Hydrelyes muß ider jedoch mittels Alkulien bewirkt werden, de Sünren beim Kochen verkerund wirken. Des schließlich durch Subsalare abgeschiedene Produkt wird aus Wesser umkristallichen und in dünnen, eickristallichen Billitchen erhalten [los. ett.].

In dem D.R.P. 202717 [U. 08, II, 1705—1705] and noth crethnic 4. Accimine-2-mathyl-5-carboxy-phenylarkinelure, foreignament et 225° (Formal I) and 4-Accimino-2, 5-dicarboxy-phenylarkinelure, Zar-estamino-241):

4-Oxy-8-carboxy-phanylareinsture, Salicylareinsture, COOH. G.H. (OH) AsO.H.

4-Amino-Scarboxy-phenylaminshine (a. d.) wird bei Gegenwart von Schweitleiture die no tiert; die Dissoldeung versatzt men mit etwas Tierkoble und verkneht sie durch Einleiten von Wesserdampf. Aus dem Filtrat scheldet sieh, nötigenfalle beim Abrühlen in einer Kalteniesbung, die Salisylaminshine in kristallisieren aus Wasser bildet sie durchrichtige, rhombeide Täfeleben, die von 255° ab sieh unter Eustemmenskriem und Dunkriffsbung sa sersetzen aufungen. Einsehlorid färbt die wäßrigen Löungen der Säure rot [Kahn, Benda, B. 61, 2868; O. und B. Adler, B. 61, 988; D.R.P. 215 251, C. 60, II, 1709].

v) Arsins Euren des ortho-Aminophenola.

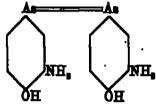
8-Amino-4-oxyphenylarsinshure,



Die 8-Nitro-4-oxy-phanylaminesure 1884 sich, wie die 8-Nitrophenylarsheiture, mit Neiriumamalgam in methylalkoholischer Lüsung partiell, d. h. nur an der Nitrogruppe, redusieren. Nechdem des Amalgam verbraucht ist, destilliert man den Methylalkohol ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und verseint mit überschümiger Salzafure. Am nicheten Tage sangt man von Verunreinigungen usw. ab, kocht mit Tierkohle, filtriert abermals und neutralisiert nun mit starker Natronlange derurt, daß die Reaktion auf Kongo eben verschwindet. Dabei scheides sich das Produkt schön kristallitisch ab: durch Riscaniquesta wird die Fillung vervollständigt. Zur Reinigung wird sweckmäßig in Salzabure gelört und durch die Louivalente Mange Natriumsschat die Arringiure wieder gefulli [Bhrlich, Bertheim, B. 45, 787]. Bine partielle Reduktion der Ritrophenol-arsintiture gelingt auch, wenn man die währige Lösung ihres Natriumsalass unter Kählung so lange mit Natriumhydrosulfit verseist, bis sie gerade entfiltbi ist; beim Abkühlen und Stahen kristallister Aminophenolarsinsture aus [D.R.P. 224 958; O. 10, III, 701—709].

8-Amino-4-oxy-phenylarainsture kristalliaiert aus Wasser, in dem sie nur wenig löulich ist, in kleinen Prismen, die sich oberhalb 170° allmählich dunkler fürben und ohne eigentlichen Schmelspunkt serseisen. In Alkalien sowie in währigen Mineralaturen ist die Sture leicht löulich. Sie redusiert Tollenssche Silberlösung und ist, besonders bei Gegenwart von Alkali, empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft. Die alkalische Lösung fürbt sich auf Zussie von wenig Nedriumhypochlorit tiefdunkal olivgrün; die Lösung in verdünnter Mineralature wird durch einen Tropfen Kaliumbiehromet sehön rot gefürbt.

Die Amino-phenol-arsinsture ist interessant wegen ihrer nahen Besiehungen zu dem Heilmittel Salvarsan; bei Hinwirkung sürkerer Reduktionsmittel, z. B. Natriumhydrosulfit, geht sie nümlich in 8,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobensol,



die Base des Salvaraans, über. Umgekehrt kann sie aus letzierem durch Oxydation erhalten werden, z. B. mit Wasserstoffsuperenyd in alkalischer Lösung, oder mit Jod in schwach salmenrer Lösung [Ehrlich, Bertheim, B. 45, 765; D.R.P. 294958, C. 10, H. 701—702; Gaebel, Ar. 249, 242—248]. Endlich läßt sich die Säure durch gelinde Reduktion in das 8-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd (s. d.) überführen, das seinenseits durch weitere Reduktion gleichfalls in Diamino-dioxy-araenobensol übergeht und aus diesem durch langsame Oxydation an der Luft sich bilden kann [Ehrlich, Bertheim, B. 45, 767, 759, 764].

Dus Mononstriumsals der S-Amino-4-oxy-phenylarsinsaure, (MH,)(OH)C,R,AsO(OH)(OHs), wird erhalten durch Litera der Sture in 1 Mol % n-Matronlange und Fallen mit Alkohel. He ist in Wasser sehr leicht mit neutraler Renktien lödich und enthält 1 oder 2 Mole Kristallwasser [H., B., H. 45, 788].

8-Methylamine: 4-oxy-phenylarsins fore, (CH,RH)(CH)C,H,, AsO,H, + 4-H,O,

8-Amino-i-cay-phenylaministers (1 Mol) wird uniter Reutralisieren mit Mateunituge in Wasser gelöst und mit Dimethylaulita (4 Mol) verrührt. Alsiald beginnt die Astenheidung von unverfinderiem Ausgangsmeinriel, die man durch passauden Spartennen vervolleitudigt. Rach Statindigen Stahen wird abgesaugt und das Flitzet im Vakeum zur Krhitellimition eingeungt; der urste Anseltuß ist zeine Mosemethylaulino-phenolaulindure. Die Substam sehmilet bei 268—262,5° unter Kernetung und unterschildet sich im übrigen von der nicht methylierten Verbindung deren füre Löslichkeitsverhältsisten. So ist sie viel leichter löslich in Wasser, funstleicht Rollich in Methyl- und Assirphilimbel, heißem Messaig, 50% iger Besigniare, sehr wurig Melich in Asston, micht Rollich in Assire. In Allentien und wildtigen Mineralekaren ist eie episiond löslich. Die wilfrigen Lösungen der Siture fürben eich beim Mindampfen au der Luft auf dem Wannerbade dunkel und scheiden Semeinungsprodukte ab [Bertheim, B. 45, 2181].

8-Dimethylamino-4-oxy-phonylarsinshure, (CH_)_N, C_H_(OH). AsO_H_

Hine widings Lisung von autho-my-phenylarsheauren Rairinm (1 Mol) wird mit Dimethylmilität (1 Mol) vertilet. Hashdem dauelbe versthwunden ist, assiralisiert men mit Raironlangs und gibt ein sweiten Mol Dimethylmilität hinzu. Ist die Ranktion beendet, so einert men mit Riesung an; beim Stehen scheiden sieh smilchet geringe Mengen unverkederten Amgangmanterials ab, von denen men abliktiert. Das Filient wird im Vakronn einer eingeungt, woranf er bei mehritigigem Stehen im Resalumbe eine reichliche Kristalliestion von Dimethylamine-phenolaministure Hefert. Hach dem Umkristallieleren am Wasser erweicht diese, resches Erkinen vortungsseist, von es. 100° an und schmilist unter Schäumen und Roibmanfürbung bei 119—121° [Bertheim, B. 45, 2123].

8-Trimethylammonium-4-exy-phenylarsinshure, H_O_&s. Q_H_(OH)H(OH_LOH.

Amino-cay-phenylaminature (I Mol) wird in Methylalkohol mit I Mol Reicon und I Mol Jodmethyl behandelt und dime Operation noch sweinel wiederholt, Hierard verjagt man den Methylalkohol, nimmt den Röckstand mit Bieterig und Alkohol auf und sangt mech 24 Rimden die aneguschiedene kristallinische Substans ab. Dieselbe ist ein Gemisch den quartiten Jodide mit dem Ammoniumhydroxyd. Reim Umbrietellinische aus Wesser bleibt des belehter lösliche Jodid in der Mutterlange, währund reine Trimethylammenium-phenolaminellure in glaugikmenden Prismen sich abschaldet. Diese sehmalnen unter Zeresteung bei 262-264°, nachdem sie sich bereits suver sunehmend dunkter gefürbt haben. Die Schniams ist mildig Reileh in Wesser, werde löslich in Methylalkohol, noch weniger in Alkohol, Asston; sie löst sich leicht in Bieseng, 50°feiger Besigniure, währigen Minteralaturen und Alkalien. Ihre sabsener Lösung gibt mit einem Tropfen Bishromet keine Rotfirbung (Unismelted von der Amino-, Methylamino- und Dimethylamino- my-phenylaminainre). Bei Mageren Bewirmen und 110-114° verliert die Skare 1 Mol Wasser, wahrscheinlich unter Unbergung in das innere Anhydrid,

 $H_0O_0\Delta_0\,,\,O_0H_0<\overset{M(OH_0)_0}{\circ},$

ein Verhalten, des demjenigen der nicht ans enterten Verhindung, des o-Trimethylammoniumphenels [Grieß, R. 18, 247], entspeicht [Bertheim, R. 45, 2134].

8. Carbathoxyamino-4oxyahenylarsinahure, OR, C.H.(RH. COOC.H.)Abo.H.

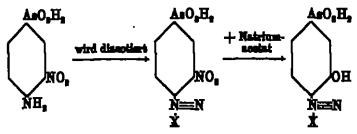
ist im Schweiser Patent 15833 beschrieben. Sie wird erhalten durch Behandlung von diasotiertem o-Carbildenyamino-p-aminophenel [RH₂:RH.0000,H₁:OH=1:3:4] mit Matichumarusett unter Zonate von Matronlange. Des Produkt ist Relieh in Alkalien, Methyl- und Asthylalkohol und nesysist nich beim Reitienn über 200° unter starken Aufschlungen.

8-Amino-4-oxy-5-methylphenylarsineture, (OH)(HH_OLH_(OH_)AsO_H_

Die Darstallung deren Reduktion der Ritro-kresol-endneltere verläufe enelog derjenigen der Androphenol-amineture aus Ritrophenol-amineture. Her ist des Produkt in diesem Falle infekter löglich und zwielden sich des der Lösung und beim Stittigen mit Kochenie ab [D.R.P., 234 043, C. 10, II, 701—703],

8-Oxy-4-amino-phenylarsinshure, (OH)(NH2)OzH4.AsOzH4.

Diese isomere Aminophenolarsinsture wird auf dem Umwege über ihre Diese verbindung erhalten. Man geht von der 8-Nitro-4-aminophenylarsinsture (s. d.) aus, diesetiert dieselbe und behandelt mit sturebindenden Mitteln: es wird dabei die Nitrogruppe gegen Hydroxyl anggiauschi:



Man galangt also sur 3-Oxy-4-diaso-phenylarsins ture, dis man swecks Isolierung mit einer — gut kuppelnden — Komponenta (Resorcin, 1,8,4-Amino-oxy-naphtalin-sulfosture, β-Naphtol usw.) sum Asofarbetoff, (AsO₂H₂).O₂H₃:(OH)(NewN.X), vereinigt. Zur Weiterverarbeitung besonders geeignet ist der mit β-Naphtol in alkalischer Lösung erhaltens Asofarbetoff. Er wird sunfichst durch Lösen in heißem Wasser, Wiederansfüllen mit Salasture und Auskoahen mit Wasser gereinigt. Um ihn in die 8-Oxy-4-amino-phenylarsinsture übersuführen, muß man ihn so redusieren, daß der Arsinsfürerest unvertindert bleibt, die Asogruppe dagegen die bekannte Spaltung:

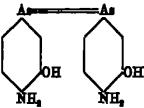
$$BN = N \cdot B' + 2H_1 = RNH_1 + R'NH_1$$

erleidet. Diese Reduktion kann durch Natrinmhydrosulfit in alkalischer Lüsung bewirkt werden. Nachdem Emiftebung eingetreten ist, aktigt man mit Kohlensture und emiftent das ausgeschiedene 1-Amino-2-naphtol durch Filtration. Das Filtrat wird sunkehst mit einem Luftstrom behandelt, bis alles noch vorhandene Hydrosulfit serstört ist; hierauf engt man ein und scheidet durch passenden Zusatz von Schwefalsture die Amino-oxy-phanylarsinskure ab. — Die Reduktion des β-Naphtoliurbetoffes gelingt auch mit Aluminiumpulver in alkalischer Lösung bei 40—60°; nach arfolgter Entfürbung sättigt man ebenfalls mit Kohlensture, filtriert, konsentziert stark und füllt des Reaktionsprodukt mit Mineraleiture. Zur Reinigung wird in jedem Falls aus heißem Wasser, nötigenfalls unter Zusatz von Tierkohle, umkristellisiert.

8-Oxy-i-amino-phonylaminature ist in halten Wasser und Alkohol nur schwer löslich, unlöslich in Asther; in alkalischen Mitteln sowie in währigen, überschüssigen Mineralaturen löst sie sich leicht. Das Mononatriumsals, (OH)(HH,)C,H,AsO,HNs.+5H,O, wird durch Lösen

der Säure in 1 Mol Alkali und Fällen mit reichlich Alkohol erhalten; es hildet allberglänsende Schuppen und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Die alkalische Lösung der 8-Oxy-4-amino-phenylarsinellure gibt mit Natriumhypochlorit eine flaschengrüne, die aure Lösung eine schmutzigrote Färbung. Reduziert man die Säure mit überschünzigem Natriumhydrosulfit in der Wärme, so entzieht 8,8'-Dioxy-4,4'-diamino-arsenobenzol (s. d.),



demen Dichlorhydrat isomer ist mit dem Heilmittel Salvarsan [Benda, B. 44, 8578—8582; D.R.P. 248648, C. 12, I, 761; D.R.P. 244166, C. 12, I, 960].

8-Methoxy-4-dimethylaming-phonyl-arcinshure, (OH_),N.O.H.(O.OH_)AsO.H.

Eur Daniellung dieser Vertindung expliert men das entsprechende Areinexyd (s. d.) in alkalischer Lösing mit Wessentoffuperoxyd, macht solwach subsuner, dampft sur Trockne und extelekt dem Rücknismd die Ambeliare mit absoluten Alkohol. Beneur verfährt min eo, daß men nach volleogener Oxydation mit Entigeliere neutenkisiert und sunächtet durch Sanzin von Bleizesint den Bleizeslu der Areine Eure fällt; dieses wird dem in währiger Suspenden durch die erforderliche Menge Schwefeleiture serlegt. Aus dem Filtrat vom Bleizelfist kristellisiert die Andreature bei gesügender Konsenization in midelfürzeigen Blätischen zus, die sich bei 180° serseinen. Vermehe, die Phenoläthergruppe sur freien Hydraxylgruppe aufzenpalten, gelangen nicht [Mroeuke waki, Dies., Bestock 1910, 6. 78 ff.].

- 8,5-Diamino-4-oxy-phonylarsinskure, (MH₂), C₂H₂(OH)AsO₂H₃ kann durch gesignete Reduktion der Dinitro-phonol-andmiture erhalten werden. Bilbergrass Midelehen, leicht löslich in Albulien und verdünsten Mineralskuren, fürben eich, über 170° erhitet, dunkter unter Zenseisung. Die Lösung der Stiere in verdünster Schwefelplure wird durch Bishromatiliseng tief dunknichtegrün geülscht [D.R.F. 224-283, C. 18, II, 701].
 - () Arsinsturen des erthe- und para-Phenylendiamina.
 - 8,4-Diamino-phenylarsinsEure, AminoarsanilsEure, (NH.), C.H., AsO.H.

Die 8-Nitro-4-amino-phenylarainellure (Nitroaraenilalure) geht bei durchgreifender Reduktion in Tetraaminoaraenobenzol, (NH₂)₂C₂H₂As = As.C₂H₄(NH₂)₂, über, das sich zur Dismino-phenylarainellure oxydieren 1864. Man kann jédoch den Umweg über die Arsenoverbindung vermeiden durch gezignete partielle Reduktion der Nitroaraenilalure. Die-

selbe wird an diesem Ende in 2 Mol. währiger Natronlauge gelöst und bei 0° mit der berechneten Menge Natriumhydrosulfit in einem Zuge varsetst. Nachdem Entfirbung eingetreten ist, kocht man unter Zusats von Tierkohle auf, kühlt ab, filtriert und fällt die Diamino-phenylarsinsture durch passenden Zusats von Salaskure; sur Reinigung wird aus heißem Wasser umkristalligiert. Die Säure bildet dann farblose oder höchstens gans schwach ross gefärbte, kleine Prismen, die ¼ Mol. Wasser enthalten. Sie brimit sich oberhalb 140° und schmilst unter starker Zussetzung bei 158—159°.

Amino-generileture ist leicht löstich in heißem Wasser, Methylalkohol, Eisenig, 50% iger Besigsture, Alkalian und überschünzigen, währigen Mineralaturen, schwer löstich in Alkohol, nicht löstich in Asston, Aether. Sie reduziert Tollenssche Bilberlösung in der Kälte; ihre Lösung in verdünnier Saksature gibt mit einem Tropfen Kaliumbichromat eine tief dunkalviolette (sehr unbeständige) Färbung [Bertheim, B. 44,

8098, 8095 u.ff.].

Intercuent ist das biologische Verhalten der Substans. Der Eintritt der sweiten Aminogruppe in das Molekül der Phenyl-arsindure bewirkt wie der des ersten NH₂₁ eine weitere sehr bedeutende Hersbactung der Toxisität. So ist die Diaminosture bei Minsen ca. 25 mal ungiftiger als das Natriumsals der Monoeminophenylamindure (Aimyl). Die Disminosture bestiet auch Hellwert gegenüber Trypsnosomiasis, da sie aber in den wirknamen Dosen Nervenaffaktionen auslöst, kann sie als Heilstoff nicht in Frage kommen.

Dis Amino-exemilature erweist sich als ein typisches ortho-Dismin; so liefert sis mit salpskriger Sture eine Aximidoverbindung, mit Phosgen einen cyclischen Harnstoff, mit ortho-Diketonen Chin-, oraline. Die Beschreibung dieser Körper folgt hier unten.

Asimido-phonyl-arsinshare,

Autho-amenikama wird in überschleiger, währiger Salesture gelöst und bei 0° mit Hibritärung verseist; mach Verbrusch von 1 Mol RaliO₄ ist freie sulpringe Stare makenweisen, die Füssigkeit seigt mit Anckomponenten keine Furbatelbildung. Beim Ralben der Gefährende kristallisiert die Anterdoverbindung essen nach dem Umkristallisieren nach 50°felger Beignture bildet gie derba, furblose Prismen, die sich oberhalb 200° unter Gepraarel und Funerweiselnung in eine voluminies, leskige Masse verwendeln [Bortheim, B. 44, 2006].

ortho-Phonylonharmstoff-brainsEure, Bensimidesolon-arata-

H,O,A, , O,H, <

Dismino-phenylarsimstone wird in wifiriger, sodeselbalischer Library mit einer Library von Phonym in Tolnol behandelt. Durch Universitätigen mit finlanture scholdet eich der Harnetoff seich kristalliziech abs er ist in Wasser und Löungsmitteln ser wung lösten und verladert sich nicht bis 300° [Bertheim, R. 44, 2007].

Diphenylon-chinoxalin-arsinsaure, Phonasthro-phonasin-arsinsaure.

$$H_0O_0A_0$$
 $M=0.O_0H_0$
 $M=0.O_0H_0$

En einer heifen Lösung von Amins-ammelisture (1 Mol) in Mohylalkohel mist man eine ebenfalle heife Lösung von Phensuchrenskinen (1 Mol) in Binamig. Die Masse gesieht enfort zu einem dieken, liehtgelben Brei des anschehend amerphen Kondensationsprodukten. Man verdünst mit Methylalkohol, kookt auf, saugt ab und wischt mit Methylalkohol songfältig nach. Die Substans schmilst und sernetzt sich zicht bis 800°, ist in den gewihnlichen Lösungsmitteln kassen löslich, löse sich aber als Aminstare klar (mit hellgelber Farbe) in währiger Soda. Mit kommentierter Schwefaleiture und Salpetsenture erhält man eine rotorungefarbene Lösung, mit ranchender Salmäure ohne wesentliche Lösung eine rote Masse; diese Fürbungen dürften auf einer Salabbildung beruhen; sie vermhwinden auf Wassermunte und man erhält wieder die umprängliche, hellgelbe Substans [Bertheim, los. eth.]. Vgl. das völlig analoge Verhalten des Phenanthrophemasine selbet [Hinsberg, A. 337, 840 u. fl. und A. 338, 264].

2,5-Diamino-phenylarsinsflure, p-Phenylendiamin-arsinsflure, (MH_1,C,H₁,AsO,H₂

Die partielle Beduktion der 2 - Amino-5 - nitro-phenylareinsture (s. d.) gelingt mit Bessexydul in (Gerome.) elkelischer Lösung bei gewähnlicher Temperatur. Ist Bedüktiong eingekreise, so sangt man ab, wässich den Bisseschlamm mit heißem Wasser nach und einert die Filtrate mit Schwefelstere deurt an, daß Kongepapier gerade gebräumt wird. Nach Raguenn Stehen hat eine dann die Phenylandiamizanisture in feinen Kadeln abgeschieden. Sie ist sohwer Keileh in kalten, siemlich leicht Belieh in heißem Wasser; in verdännism Mingeslehuren, abenso in Alkalien und enigenerem Steinen liet ein eine leicht, in Alkohol nur sehr sehwer. Sie serseint ein bei 210—215° unter Schwarzfürbung.

Beim Dissotieren verbrockt die Stare zur 1 Mol Rich, und awar wird die sum Arsensturerest ortho-ettndige Aminogruppe dissotiert. Erett zun zumlich die Dissogruppe durch Wassentoff (mit Alkohol unter Sunis von Kupfer), so resultiert steis-Amino-phenylarsinesture [Benda, R. 44, 8808; D.R.P. 948047, Q. 12, 11, 214].

5. V. Diamino . 9. W. oxanilid-diarsinsture,

5-Mitro-9-aurino-phenylarakature wird durch Vetrohmahen mit Oralellure in ihr Oralyiderivat, die 5.5-Dinitro 6.9-camplid-diarainallure (z. d.) übergeführt. Hun werden die Mitrogruppen in währiget Sampenden mittele Mest, und Berlgeture en Ambiegruppen redenlert; men megt ab, nicht den Hinderschlag mehrmals mit helfer Soda-Beitheim, Handung der orphitelige Amerikationen. lösung aus und fällt das Produkt durch Anskuurn mit Selmäure. Die Verbindung ist wieltig als Zwiechenprodukt bei der Danstellung der oftho-Aminophenylarsinskure (Bends, B. 44, 2206).

c) Arsinsturen mit komplisierterem Ringsystem 1).

Diarsinekuren des Phenasins sollen nach Barroweliff, Pyman und Remfry [Soc. 93, 1894; 1900] aus 4-Aminophenylaminakure und der homologen 4-Amino-8-methylphenyl-aminakure durch Oxydation mit Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung erhalten werden. Die Verfasser führen jedoch keinerlei Beweismoment dafür an, daß es sich inteschlich um Körper vom Phenasintypus handelt; es wäre daher möglich, daß in Wirklichkeit Asoverbindungen vorliegen.

Phonesin-2,7-diarsinshure,

$$\mathbf{H}_{g}O_{g}\mathbf{A}\mathbf{s}O_{g}\mathbf{H}_{g} + \mathbf{H}_{g}O$$

Hise Liberty von 90 g Amenilature in 100 com Wasser und 15 com konstruierier Schweinschure wird pertionsweise mit 98 g feingspulvertem Amenonium-persolite verseint und auf dem Wasserbad erwirmt, bie unter labhafter Gassniwicklung die Kristellausscheidung einseint. Nun 1884 man abkühlen, etnet ab, wischt mit Wasser und retrigt des Produkt, indem man es in das Natziumsals verwandelt, dieses undrietellisiert und dann mit Mineralature serlegt.

Die Subsigne schmilzt zicht bis 300°, Sie ist unlöslich in Wasser, sehr wenig läslich in Allenhol und Bissenig; gibt mit kunnentrierter Schwefzleitere eine bluirote Firbung. Inthält I Mol Wasser, das weder im Vakmumentikknier noch bei 190° entweicht. Dageges verliert der Körper bei 150° 9 Mole Wasser, wohl unter gleichseitiger, imageer Ankydridislidung.

Das Tetra-natriumsals, C₁₂H₂R₂(AsO₂He₂), wird erkalien durch Suspendieren der Saure in Wasser und Zustis von soviel Ratronlange, daß gerade Lösung einiritt. Man engt stark ein und fällt mit Alkohol; das Sals scheidet sich als brauses, kristallinisches Pulver zus, das 11 Mole Kristallwauer entitällt und in 1½ Tellen Wasser von 20° kielich ist. Im Väkmunemikkater wird es unter Verlunt 1½ Melen. Wasser zut [Soc. 28, 1900].

4,9-Dimethylphenssin-9,7-disrsinskure,

⁷⁾ Vgl. bissyn anek den Absolutiöt Australieren des o-Physylandiparine.

wird analog der vorwichenden Verhindung durch Oxydation der 4-A mino-8-methylphenylarsineture erhalten. Bresnes Pulver, schmilts zicht his 200°, unlödisk in Wasser, sahr wesig lödish in Alkohol, Masseig. Gibt mit konzentzierter Schwefzlalure eine blutrots Färbung [Soc. 93, 1901].

Arsinsturen der Indolreihe lamen sich nach D.R.P. 240798 [O. 19, I, 60] durch Arsenierung von Indolen gewinnen; man bringe Arsensture in konsenirierter, wäßriger Lösung oder in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels in der Wärme zur Einwirkung auf Indole. Der Arsensturerest tritt hierbei sehr wahrscheinlich in den Pyrrolkern, einmal weil dessen Wasserstoffstome leichter resgieren, dann weil auch solche Indole arseniert werden, bei denen (im Bensolkern) die perstellung zum Stickstoff beseitzt ist.

2-Methylindol-8-preinsEure,

Ueberschüssige Ameneture wird durch Zugabe von wenig Wasser und Erhitzen verfützigt. Nun schüttet man a-Methylindel ein und erwirmt weiter auf dem Wasserbede. He entsteht eine homogene Lösung, die beld zu einem Kristellkuchen gesteht. Dieser wird mit Wasser serrieben, abgesaugt und ausgewaschen. Zur Reinigung löst man in verdünnter Natronlange und filtriert; auf Zusals von Salssäure scheidet sieh die Methylindel-arsinsture in feinen, weißen Nikdelchen ab, die bei 180 bie 180 schmelsen.

Due He triumenle, Q_iH₂RAsO₂HRe + 2ⁱ/₂H₂O, ist in Wesser sehr leicht Relich und sehmilet bei 225—225° unter Zemeinung. Due Chininenle, Q₂H₂RAsO₂H₂, Q₃H₄NAsO₂H₃, Q₄H₄O₅ + 2ⁱ/₂H₄O, bildet feine Ridelehen, die in Methyl- und Asthylalkohol leicht löstlich sind; sie eintern bei 135° und sehmelsen vollende bei 170—178°.

9-Methyl-5-shlor-indol-8-arsinehure,

Man 1834 Aresesture, in Alkohol gelüsi, sur R-Methyt-5-thlorisdol, gelüsi in Teluol, sinwirkus. Hash sewistindigun Kochen wird im Vakuum abdastillisti, der Rüsintand in Alkohol gelüsi und leisinter amf dass. Wasserbade verdampit. Zur Rehrigung wird aus auteumlimitischer Lösung mit Salasture unsgefüllt. Das Produkt sahndist bei 185—186° unter Kamelstung.

a-Naphtindol-artineture, C_{ie}H_eR. ArC_iH_e. Amazeture, in absolutes Alkohol gelüst, wird auf sine Lösung von a-Raphtindol in Toluci sur Einwirkung gebrucht. Die Auftrbeitung gesellicht wie bei der vorhergehenden Substans. Das Produkt ist in Alkohol wunig löslich, unlöslich in den übrigen organischen Lösungswitteln.

z) Mercurierte Arsineluren.

p-Amino- und p-Oxy-arylarsinsturen, die Quecksilber mit einer Valens an den Bensolkern gebunden enthalten, sind im englischen Patent 12 472 (1908) beschrieben. Man gelangt zu diesen Verbindungen im allgemeinen, indem man die betreffunden Arsinefuren oder deren Natriumsake mit Quecksilberacetat bei Gegenwart von Wasser einige Zeit erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, in Alkali gelöst, die Lösung filtriert und durch Zusatz von Besignture die mercurierte Arzinsture abgeschieden.

4-Amino-8-oxyqueckeilber-phenylareinsture,

H₂O₂As.O₂H₂(NH₂)Hg.OH oder wohl [H₂O₂As.O₂H₂(NH₂)Hg—]₂O.

Kristillohen, unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungs-

mitteln; des Dinstriuments ist leicht lüstich in Wasser.

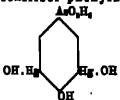
4-Amino-B, 5-dioxyqueckeilber-phenylareinelure, H,O,As, O,H, (NH_)(Hg, OH),

wird von der vorbesehriebenen Substans durch fraktionierte Eristallimition der Dinatriumnalne getreum. Des Dinatriumsels der Di quocksilberverbindung in wenig lädich in kalten, loicht in heifen Wasser.

4. Amino-8. exyqueeksilber-5. methylphenylarsinsaure, H.O.As. O.H.(OH.) MH.(Hg.OH) baw. [H.O.As. O.H.(OH.) (MH.) Hg.LO.

Kristellinischer Körper, unlästich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Des Din atriumsells ist leicht fürlich in Wasser; die Lösung gibt beim Einleiten von Kohlemellere einen Riedenschlag des westig löstlichen Monomatriumsellese.

4-Oxy-8,5-dioxyqueskellber-phenylarsinskure,



Bilds: sin in Wasser leicht Reliches, durch Alkohol fällbares Trinsiriumsala. Verseizt man die währige Löung mit Kochenla und altert mit Salastare an, so fällt 4-Oxy-diehlorqueskeilber-phenylarsinskure H₂O₂As. C₂H₂(OH)(HgOl), als welfer, kristellisischer Riedensking ans.

4-Ozy-8-bryquecksflber-5-methyl-phonylarsinskure,

 $H_1O_2\Delta_4. \ O_2H_2(OH_2)OH(H_2^*.OH) \ \ \text{baw}. \ [H_2O_2\Delta_4. \ O_2H_2(OH_2)(OH)H_2^*.]_2O.$

Kristellinische Schwiese, unlöstich in Wesser und den gewöhnlichen Löungsmitteln. Des Trinsdrigmunds Rift sich son sehr konnentrierter Löutung durch Alkohol abscheiden; es ist in Wesser inhr leicht Kelleb.

Bidlick and not die beiden merenzierten Anofarbetoffer

 $H_1O_2\Delta_0$. $O_1H_2(OH_2)R = N$. $O_2H_2(OH)(H_2 \cdot OH)_2$ $H_1O_2\Delta_0$. $O_2H_2(OH_2)R = N$. $O_2H_2(OH_2)_2(H_2OH)$

dergestillt vorden.

Primäre Aryl-arsindisulfide, -arsinsesquisulfide und -sulfarsinsäuren.

Wie die Arylarsinoxyde, so künnen auch die Aryl-arsinskuren unter der Einwirkung von Schwefelwasserstöff (Schwefelalkali) ihren Sauerstoff gegen Schwefel austanschen; es entstehen dabei höher geschwefelte Arylarsinverbindungen¹), und swar sehr wahrscheinlich in erster Linie die Aryltrithioarsinskuren RAaS(SH)₂. Diese eind kaum im freien Zustande, wohl aber in Form von Salsen bakannt. Die primtir gebildeten Trithlo-arsinskuren können nun in verschiedener Weise weiter rengieren. Entweder es wird ein Mol Schwefelwasserstoff abgespalten, und es entstehen Arylarsindisulfide:

$$RA=8(8H)_a = RA=8_a + H_a 8.$$

Oder aber es treten aus 2 Molen Trisulfaminature 2 Mole Schwefelwasserstoff und 1 Atom Schwefel aus, dann resultieren Aryl-arsinsesquisulfide:

$$2BA_0B(BH)_0 = R_0A_0B_0 + 2H_0B + B.$$

Welche von diesen beiden Beskilonen eintritt, dürfte von den Arbeitsbedingungen, in höherem Maße aber von der Natur der am Benzolkern vorhandenen Substitusnien abhängen.

Die Aryl-ereindieuhide und -sesquioxyde sind meist wohleherskierisierte, kristallisierende Substanzen. Sie läsen sich in Schwefelelkalien zu Sulfosalzen; bei passenden Verhältnissen entstehen die Alkalisalze der Trithio-arsinaturen;

$$BAaS_1 + Na_1S = RAaS_1Na_2$$

 $B_1Aa_2S_1 + 2Na_2S + S = 2RAaS_2Na_2$

Leistere künnen auch sus den Arylarsin-monosulfiden durch Einwirkung von Schwefelskelt und Schwefel, bzw. Alkalipolysulfid, erhalten werden:

$$\frac{\text{RAsS} + \text{Na_sS} + \text{S}}{\text{Na_sS}} = \frac{\text{RAsS}}{\text{Na_sS}}$$

Endlich sind hierher gehörige Kürper gelegentlich auch aus den Arsenoverbindungen durch Behandeln mit Schwefel, baw. Schwefelelkali, dargestellt worden (vgl. Phenyl-arsinssequisulfid, Kitro-phenylarsindisulfid).

Phonylarsin-gesquisulfid, (O,H,),As,B.

Hine währige Lösung von Phanylamineäure gibt sellest bei stundenlangem Hinleiten von Schwefelwasserstoff nur eine leichte Fällung von Schwefel; erst allmählich vermehrt sich der Miederschlag und besteht

In geviese Fallet allerdings, special in minoral saurer Lösung, wirks Schwefelwammioli put die Aminauren gleichseitig redusierend und sehwefelnd ein, so das Aryl-preinzipnosulfide (s. d.) entstehen.

dann eus einem Gemisch von Schwafel und dem Sesquisulfid. Viel zweckmäßiger stellt man desselbe der, indem man eine Lösung von Phenyleminakure in einem starken Ueberschusse währigen Ammoniakumit Schwafelwasserstoff sättigt. Auf Zusets von Salzeiture scheidet sich des Suhid ellmählich als harsige, gelbe Masse ab, die man mit Alkohol abwäscht und aus Bensel umkristellisiert [Schulte, B. 15, 1957]. Der Kürper entsteht auch, wenn man Amenobensol (1 Mol) mit 2 Atomsm Schwafel unter Zusets einer frisch bereitsten Lösung von Schwafel-ammonium im Rohr grhitet [Michaelis, Schulte, B. 15, 1953].

Phenylarsinsesquisulfid kristallisiert aus Bensol in kleinen, an beiden Seiten abgeschrägten, durchsichtigen Säulen von schwach gelber Farbe, aus Einessig in langen, schmalen Blättehen, aus Alkohol, Aether, in denen as schwar löslich ist, in feinen, weißen Nadeln. Ils schmikt bei 180° und sersetst sich bei höherer Temperatur. In Ammoniak ist es sehr wenig löslich, Isiehiser in Natronlange, sehr leicht in Mehrfach-Schwafelneirinm.

Phenyltrithic-arsinsaures Matrium, C.H.A.S(HNa), + 8H₂O, emistshicam Phenylarsinsesquioxyd oder anch am Phenylarsinmonosulfid meh den Gleichmann:

 $(C_0H_0)_Aa_0B_0 + BMa_0B + B = 0 C_0H_0AaB_0Ma_0$

 $Q_{\mu} A_{\mu} B + Na_{\mu} B + B = Q_{\mu} A_{\mu} B_{\mu} Na_{\mu}$

In joden Falle wird die Reaktion bei Gegenwart von Wasser in der Wärme vorgenommen. Um des Sale en iselieren, engt man sum Sirap ein und fällt mit abselutem Alleskol. Men erkält schlus Madeln, die leicht verwittern; in Wasser sind sie sehr leicht, in Alleskol werig Belieb. Die währige Lösung rengiert mit Salesänes derert, daß die in Freiheit gesetste Trienlikreinenure in Phenylaruinsanguisulfid, Behverbiwasseninf und Schwefel zurfällt:

 $8C_0H_0\Delta_08(8H_0)_1 + 4HOl = (C_0H_0)_0\Delta_0H_0 + 9H_0B + 8 + 4MaOl [Schulte, B. 15, 1959—1960].$

4-Methylphenyl-arsinessquisulfid, (III, . C_pH_q)_qAn_qS_q, calciplis gams analog der Phenylverbindung durch Behandshi einer ausnomiskulischen Lögung von 4-Methylphenylamineture mit Sekwelelwamensjolf und Fällen mit Sekuelture. Die ausgeschiedene, kareige, gelbe Masse wird mit Allephol gewasehen und mit Bensol extraktioni, websi Sekwelel austiskhisibt. Aus der Bennellösung fällt Alkohol des reine Sulfd in wellen Radeln ans, die bei 119—190° sehmelsen [Michaelig, A. 998, 905].

Bennylarnin-disulfid, C.H., CH., Ash, Bennylarsinstere baw, dis Löung farm Magnesiansuhes in verdinater, whiriger fishedane wird mit fichweislwasserstoff behandsit. Des Realtionsprodukt scheldet sich als gelbes Oel ab; dasselbe liet sich in Sulpetenture unter Bildung von freien Schweitl und Stickmyden [Dehn, Me Grath, C. 66, I, 1601].

9,5-Dimethylphonyl-breindisulfid, (OH,),OH, . Addr.

Man leitet in eine erimenskalische Lösung von 2,5-Dimethylphenyl-arsineture Schwehlwausstoff ein und fillt dernaf zeh Salasture. Der weiße Mederschlag wird durch Umkristallisieren und Beutel gereinigt. Sm. 95° [Michaelin, A. 200, 838]. 8-Mitrophonyl-arsindisulfid, MO., C.H., Asfl.

Dinitro-aramobannol (s. d.) wird in wildriger Suspension eine Stande mit ' Selwefelblumen geloohij et volksieht eich dans die Renktion;

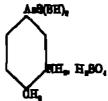
 NO_1 , $C_1H_1\Delta a : \Delta a$, C_2H_1 , $NO_1 + 48 = 9 NO_2$, $C_2H_1\Delta aS_2$

Man verseint mit Ammoniak, in dem das gebildete Dienifid leicht Belich ist, filiriert und fällt mit Salmiure. Die Substans stellt ein welfes Pulver dar, das in Alkohol, Benzol wenig, in Asthur, Chloroform, Wasser unlöstiek ist. In schmilht gegen 80° und verpuffe bei höherer Temperatur [Michaelis, Lounner, B. 87, 270].

8-Mitrophenyl-arsine osquisulfid, [MO.. C.H.LAs.S.

10 g S-Rikrophenyiaminstane werden in 200 oan Wasser von 50—60° gelöst und mit Schwefelwassentell behandelt; man läßt dann 18 Stunden siehen und wiederholt die ganne Operation mehrfach. Schließlich verseist man mit Ammoriak, fliziert vom Schwefel ab und fällt mit Sakatare. Der erhaltene gelbe, floelige Riederschlag wird in Bennol gelöst; auf Samin von Alkohol scheidet eich das Sanguinnlift in kleinen, gelblichen Kristellen aus, die bei 119° sehmelsen und bei höherer Tumperatur verpuffen. Sie sind in Alkalien leicht Melich; mit Oxydationemitteln geben ein Ritrophenylamienture [los. eth.].

Schwefelsaure 8-Amino-4-mothylphenyl-trithicarsinsture,



8-Hitro-4-methylphenylarsinellare wird in gans konnentzieriem Ammoniak gelüst und die Lüsung mit Sehwefelwassenstoff gesktigt. Hun erwirmt man 18 Stunden auf dem Wasserbade, ersetzt das verfüchtigte Ammoniak durch friechen und wiederholt die Bekendlung mit Sehwefelwassenstoff. Sehliefellich dampfe man zur Trockne, zieht den Bückninnd wit sehr sehwach selusturehaltigem Wasser aus, filiziert und versetzt das Filizak mit verdünnter Sehwefelsture. Die Verhindung füllt dams als welfer Hiederschleg aus, der nach dem Trocknen ein amorphes, gelblichen Pulver bildet, in verdünntens Alkali leicht Kelich ist und sich bei 185° zu sanzeinen beginnt [Michaelin, A. 200, 294].

4-Acetaminophenyl-areinsesquisulfid, (O.H.O.MH.C.H.) As fly

Him Idening von 4-Acciemino-phenylaminelme in 28% den Ammoniak wird mit Schwefelwessenioff gestitigt. Hernef verdünnt man mit Wasser eine auf des schuftete Volumen und fällt des Produkt durch Anchesen mit Schwiere in Ferm schnesweißer Flocken. Die Verbindung kristellielert son Alkohol in gilmeenden Madeln vom Sm. 200°; sie ist leicht Schlich in Anlien und Pyridin, stemlich Idelich in Alkohol und Rissenig, schwer in Toknol, Chloroform. Sie migt gegenüber der Areinehure erhöhte Toxisithir [D.R.P. 205617, C. 08, I, 207—206]. Vgl. auch Launoy, C. 11, I, 20:

para-Phenylglysin-arsindisulfid, COOH.OH..HH.C.H..Ad.

Bine verdünnte währige Lüsting von Phenyigiyah-p-aminiture wird mit Schwefelwasseintoff gestätigt. Dabid scheidet sieh des Disniffd als Riedersching ab, der nach dem Wassben und Trockmen ein gelblich-weißes Pulver darziellt. Infolge Anwassaheit der Carbonyl-gruppe ist die Verbindung bereits in Soda Belieb, Bis skrive von 70° an und nemetal bieh bei 148°. Am Licht fürbt ein sich allmählich gelb [D.R.P. 200 617, G. 60, I, 807]. 8-Mitro-4-oxy-phenylaraineeequisulfid, [(MO₂)(OH), O₂H₂, Aa]₂S₃. His e Löung von 8-Risco-4-oxy-phenylarainellure in Wasser and 9 Molan Ratemburge wird mit Sahvefalvassenstoff gestätigt, daranf, ohne Bückeloht auf den Riedenchlag, mit verdinnier Sahvefalvassenstoff gestätigt, Die abgesangte und ansgewassbene Fällung teilgt man in Assion ein, wobei senächst Löung, darauf nefert reichliche Kristallisettion erfolgt. Man fällt durch Equate von stwas Wasser völlig aus; sur weiteren Relaigung hum aus siedenden Xylol umkristallisiert werden. Be resultieren haria, wars en förmig verwashense gelbe Kristalle, die bei etwa 180° unier Zenstung schneinen und sieh in Albalien mit rothrauser Farbe lösen [D.R.P. 268-787].

8. Primare Arsinverhindungen mit verdoppeltem Arsenatom, Arsenoverhindungen.

Bei energiecher Reduktion gehen sowohl die Aryl-arsinoxyde als auch, allerdings meist schwieriger, die Arylarsina auren in Arsenoverb indungen über:

$$2RAsO + 2H_s \rightarrow RAs = As \cdot R + 2H_sO$$
.
 $2RAsO(OH)_s + 4H_s \rightarrow RAs = AsR + 6H_sO$.

Umgekehrt können diese durch Oxydationsmittel wieder in Arsinoxyde und Arsinesuren surückverwandelt werden:

$$RAs: AsR + O_s = 2RAsO.$$

$$RAs: AsR + 2O_s + 2H_sO = 2RAsO(OH)_s.$$

Mine Synthese der Arsenoverbindungen, die von anorganischem Arsen susginge, ist nicht bekannt. Ueberhaupt ist erst in neuester Zeit neben der Beduktionsmethode ein zweites Verfahren aufgefunden worden, das zu Arsenokürpern führt. Es besteht in der Hinwirkung der primären Arsine auf die Arsinoxyde oder die Chlorarsine:

$$RAsH_s + RAsO = RAs : AsR + H_sO$$
,
baw. $RAsH_s + RAsOl_s = RAs : AsR + 2 HOI$

[Kehn, Chem. Zig. 1918, 1099, D.R.P. 254187] und stellt ein Seitenstück der sur Resktion swischen primärem Amin und Nitrosokörper. Diese führt bekanntlich zu Augverbindungen, denen je die Arsenoverbindungen, worze such der Name erinnern soll, analog konstituiert sind;

Wenn aber die Azogruppe ein starker Chromophor ist, so besitzt die Arsenogruppe höchstens sehr schwach chromophore Eigenschaften: die Arsenoverhindungen sind meist mahr oder minder gelb gefürbt. Immerhin sind sie durch diese, wann auch schwache, Fürbung vor den meisten übrigen organischen Arsenverbindungen charakterisiert.

a) Arsenoverbindungen mit Kohlenwasserstoffresten.

Diese sind maist durch Reduktion der entsprechenden Arsinoxyde mit phosphoriger Säure in alkoholischer Lösung erhalten worden. Sie kristallisieren in Nikleichen oder sind pulverfürmig; in Alkalien, Säuren, Wasser sind sie unlöslich. In ihrem chemischen Verhalten erinnern diese Arsenoverbindungen in gewissem Sinne an das elementare Arsen. So verbinden sie sich direkt mit Schwefel zu Arylarsinsulfiden, mit Chlor zu Chlorarsinen:

$$RAs: AsB + 201_s = 2 RAsOl_s;$$

mit mehr Chlor entstehen natürlich Arylansintetrachloride, BAsCi. Interessent ist die Minwirkung von Jod; 1 Mol Arsenoverbindung kann 2 Atome Jod addieren unter Bildung einer Jodansenoverbindung:

Solshe Jodarsmoverbindungen erhält man auch direkt durch Reduktion von Aryljodarsinen mit phosphoriger Säure:

$$2RA_{\bullet}J_{\bullet} + H_{\bullet} = RA_{\bullet} - A_{\bullet}R + 2HJ.$$

Sie sind sehr unbeständig. Oxydationsmittel, z. B. Salpetersture, varwandeln die Arsono- sowie die Jodarsenokörper in die entsprechenden Arsinsturen.

Arsenobensol, $G_{i}H_{i}As = AsG_{i}H_{i}$.

Man seizi zu einer mäßig konsentrierten Lösung von Phanylareinoxyd (s. d.) in Alkohol kristallisisrie, phosphorige Säure im
Ueberschuß und erwärmt, wurzuf alebald die Masse zu einem Brei von
Arsenobensol gesteht; nach dem Waschen mit heißem Alkohol und
Trocknen im Vakuum ist die Substanz rein [Michaelis, Schulte,
B. 14, 912]. Schwieriger verläuft die Reduktion der Phenylausineäure
zum Arsenobensol; man muß hier die Lösung der Säure mit der phosphorigen Säure mehrere Standen auf 180° erhitsen [Michaelis,
Schulte, B. 15, 1952].

Arsenobensol kildet schwach gelbgefärbte Nadeln, die in Alkohol sehr wenig lösich sind; keichter lösen sie sich in Chloroform, Schwafelkohlenstoff, Bensol, doch verharsen die Lösungen kicht. Der Körper schmilst bei 196° zu einer gelben Fitzeigkeit; bei sitzkerem Erhitzen erfolgt Zepseisung nach der Elsichung:

$$8C_1H_2\Delta u: \Delta uC_2H_4 = 8(C_2H_4)_2\Delta u + \Delta u_4.$$
Triphenyl-action

Mit Ohlor vereinigt sich Arsenobensol unter starker Brwitmung zu Phenyldichlorersin:

$$O_aH_aAa: AaO_aH_a+2Ol_a=2O_aH_aAaOl_a.$$

Beim Erhitzen mit 2 Atomen Schwefel entsteht Phonylarsinsulfid:

$$O_aH_aAa: AaO_aH_a + 28 \rightarrow 2O_aH_aAaB_i$$

während mit mehr Schwefel kein höheres Sulfid gebildet wird, sondern Zerestaung erfolgt:

$$O_aH_aAa: AaO_aH_a+B_a=Aa_aB_a+(O_aH_a)_aB.$$

Erhitet man im Rohr 1 Mol Arsenobensol mit 2 Atomen Schwefel unter Zueste von frisch bereitstem (wildrigem) Schwefelammonium, so wird ein Teil der Substans in Phenyl-arsinsesquisulfid übergeführt. Mit alkoholischem Schwefelammonium, ebenso auch mit Jodwasserstoff, tritt in der Hitze volletändige Zersetzung ein:

$$8(O_0H_1)_0A_0 + 8H_0S = 6O_0H_0 + A_0S_0 + A_0$$

 $8(O_0H_1)_0A_0 + 6H_1 = 6O_0H_0 + 2A_0I_0 + A_0I_0$

Endlich verdient noch die Einwirkung von Quecksilberslkyl Erwiknung; sie führt (im Rohr, bei 150°) zu tertifien Arsinen:

$$(O_0H_0)_0Aa_0 + 2(O_0H_0)_0Hg = 2\underbrace{O_0H_0Aa(O_0H_0)_0}_{Phomyl-delityl-code} + Hg_0.$$

[loc. dis].

bev.

Eine alkoholische Liberny von Phenyldijo darein wird mit phosphoriger füure rederlert; des Jodanssobersol scheidet eich dabei in lebbaft gelben bis gelbroim Radeln ab. In ist sehr unbeständig; beim Aufbewahren verwandelt as eich in ein Ool, das von Radeln durchesist ist. Durch Asther lassen eich beide Körper trennen; des Ool erweit eich als Phenyljodarein, die Kristelle als Phenylarsinehure, so daß die Zersetsung nach der Gleichung sintigefunden habt

$$_{\phi}H_{i}OaA_{i}H_{i}D + _{i}IaA_{i}H_{i}D = _{i}O + O_{i}H + _{i}IaA_{i}H_{i}D$$

Darek 2 Atsane Jed wird Jodanusobessol in Phenyldfjodamin surückvarwandski

$$(O_nH_nAnJ)_n + J_n = 9 O_nH_nAnJ_n$$

Salpstantiere exyliert unter Americalung van viel Jod en Phonylarsinsbure. Beim Reblinen nemetet sich die Substans nach der Meisbung:

(Michaelis, Schulse, B. 14, 918; B. 15, 1968).

Hemologo Arsenebensele.

Tabelle 19.

		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Name und Formal	8m.	Bildungsweise	Literatur- angaben
8.8'-Dimethyl-amenobeanol OH ₂ : O ₂ H ₄ . As=As . O ₂ H ₄ . OH ₂	106*	8-Methylphenyl- arainenyd wird in alko- kolischer Läung mit phos- phoriger Stare redusiert	Michaelis, A. 686, 867
4,4'-Directhyl-armanobersol CH ₂ , C ₂ H ₄ , As=As, C ₂ H ₄ , CH ₂	184*	Am 4-Mathylphenyl- arsinoxyd mit phos- photiger Shure in Alkobol	Ebenda, 8, 201
2,4,9'4'-Tetranethyl-aromobennol (OH ₂) ₂ C ₂ H ₂ . As=As . C ₂ H ₂ (OH ₂) ₂	13 13 13 13 13 13 13 13 13 13 13 13 13 1	Ass dem Arsinoxyd mit phosphoriger Stare	Bbenda, 8. 888
2,4,2',4'-Tetramethyl-jodazumo- busal J J (OH ₂) ₂ C ₄ H ₂ , As—As. C ₂ H ₂ (OH ₂) ₂	80*	2,4,2',4'-Tetramethyl- arsenobensol wird in Alkahol suspendiert, 2 Atome Jod sugafagt und die Lieung verdonalek	Rbends.
2,5-2',5'-Telementhyl-amenobeneol	906+	Am dem Areinoxyd mittals phosphoriger Store	Phonds, 6, 227
2,5-2',5'-Teiremethyl-jodameno- bensol	97°	Am der vorstehenden Ver- trindung durch Addition von Jod	Phends
formed onesse lyindrility and onesse (g.H.O.O.(H.O.)O., H.O.O.(H.O.)O., A.—A. A.—A. A.—A. O.(H.O.)	198*	Am den Arsinoxyd mit phosphoriger filare	Fbends, 6. 841
1,1'-Aresno-na phisaita C ₁₀ H ₇ , Armas , C ₁₀ H ₇	MIT.	Ass dem Areinoxyd mit phosphoriger Stare	Michaelis, Schulte, B. 14, 918; B. 15, 1964
9.8°-Aveno-naphtalia O ₁₆ H ₇ , Am-As , O ₁₆ H ₇	294*	Ans dam Azsinozyd mit phosphoriger Stars	Michaelis, A. 880, 344
Ameno-biphenyi, 4,4'-Diphenyi-arsemohennol C ₁ H ₁ , C ₂ H ₄ , As=As, C ₂ H ₄ , C ₃ H ₂	8104	Aus dem Andnowyd mit phosphoriger Sture	Lettermenn, Dim., S. 84, Rostock 1911

b) Arsenoverbindungen mit aubstituierten Kohlenwasserstoffresten.

Unter den sahlreichen substituierten, primären Arylareinverbindungen, die die neueste "biologische" Periode der Arsenchemie unter Führung Hhuliche hervorgebrecht hat, siehen heute die aubstituierten Arsenoverbindungen im Vordergrund des Interesses; gehört doch hierher des Heilmittel Salvarsen (= selssaures 8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobersol).

Grundbedingung für den Ausbau dieses Gebietes war die Aufklürung der Konstitution des Atoxyls (s. d.), des Prosesses der Arsenierung und deren enschließend die Synthese zehlreicher neuer substituierter Areinsäuren. Denn auch die Darstallung der substituierten Arsenverbindungen geht wie diejenige der Substannen mit Kohlenwasserstoffresten, von den enterrechenden Arsinelluren (haw, Arsinoxyden) aus. Jedoch läßt sieh des Eliere Reduktionsverfahren durch Erhitzen mit phosphorister Stare nur ananahmaweise auf substituierte Körper übertragen, dann nämlich. warm daran Banzolkern noch Kohlenwasserstoffcharakter besitzt. wie es bei Halogen-, Nitro-, Phenolather-Arsinsauren (baw. -Arsinoxyden) der Fall ist. Bind dagegen roaktionsfähige Substituenten, inchesondere die Gruppen NH., NR, R., OH, im Benzolkern vorhanden, so versagt die Eliere Reduktionemethode melet den Dienst; denn denn sind die entsiehenden Arsenoverhindungen meist von einer derartigen Reaktionsfallickeit und Ampfindlichkeit gegen chemische und physikalische Eingriffe, daß sie, kanm gehildet, unter der Binwirkung der phosphorigen Sinre und der erhöhten Temperatur sofort welter verändert werden, Statt ihrer erhält men deher nur Zerseizungsprodukte, biswellen soger elementares Arsen. In diesen Fallen bedurfte es also, um die Reaktion auf dem gewünschien Punkte festsuhalten, neuer Beduktionemethoden, von denen die hanpisächlicheten die folgenden sind Mhrlich, Bertheim, B. 44, 1260 u. ff.]:

A. Stufenweise Reduktion. Man stallt sunlichet das Arsinoxyd dar und redusiert dieses zur Arsenoverbindung 1. mit Natriumsmalgam, 2. mit Zimchlorür-Salzsture, 8. mit Natriumhydrosulfit.

B. Man reduziert die Areinsture direkt zur Areenoverbindung 1. mit Natziumhydrozulfit, 2. mit Zinnehlorür-Sakusture und eventuell Jodwannetoffisture als Katalysator.

Welche von diesen Methoden im Binselfalle den Vorsng verdient, das hängt hauptsächlich von den Eigenschaften der entstehenden Arsenoverbindung ab, insbesondere davon, ob sie in sauren oder in alkalischen Medien größere Empfindlichkeit zeigt. — Die "direkte Reduktion" nach B. erscheint zwer einfacher als die "stofenweise", ist aber nicht immer ausführber und liefert bieweilen weniger reine Produkte als diese. Gans allgemein greifen die Reduktionsmittel die Verbindungen mit fünfwertigem Arsen schwieriger an als die mit dreiwertigem. Die Reduktion der Arsinoxyde zu Arsenoverbindungen vollsieht sich daher bereits in der Kälie oder bei gewöhnlicher Temperatur, während die Arsinsäuren meist längeres Digerieren in mäßiger Wärme erfordern; dabei ist dann natürlich die Möglichkeit unerwünschter weiterer Veränderungen des Molaküls um so näher gerückt, je länger die Binwirkung, je höher die Temperatur, je mehr chemisch wirkunge

Agentien (Sturen, Alkalien) in Lösung eind. In vielen Fallen erzielt man dennoch eine glatte Reduktion, wenn man sich des Natriumhydrosulfits bedient: disses Reagens vermag dank seiner Maergie schon bei kurser Digestion in gelinder Wärme (40-60) die Areinsturen zu Arsenobenzolen zu reduzieren. Dabei bringt die Abwesenhait von starken Alkalien sowie von starken Sauren den großen Vortell mit sich, daß im allgemeinen Komplikationen aushleiben. Ideal ist freiligh auch der Hydrosulfitprosaß nicht. Denn er Hafert bisweilen Produkte, die in höherem Maße veränderlich und oxydabel sind als die auf anderen Wegen hargestellten Areenoverbindungen, wahrecheinlich infolge einer minimalen Belmengung von aus dem Hydrosulfit stammenden oder bei der Reduktion entstahenden katalytisch wirksamen Substanzen. Auch enthalten die Hydrosulfitreduktionsprodukte meist geringe Mengen em Arsen geschwefelter Körper, deren Bildung eich allerdings durch einen eifen digen Zusein von gewissen Balzen, wie Magnesiumshlorid, bei der Reduktion einschrünken läßt, - Es sei noch hervorgehoben, daß die meisten Arsenoverbindungen in Wasser, Natriumhydrosulfit baw. -bisulfitlösung unlöslich eind, daher bei der Hydrosulfitreduktion als Niederschläge ausfallen. De sie auflerdem durch ihre gelbe Farbe charakterisiert sind, so kann das Matriumhydrosulfit als ein allgemeines Reagens auf primere, erometische Arsinseuren und Arsinoxyde benutst warden.

Neben der Reduktion ist in neuester Zeit noch ein weiterer Weg für die Darstellung von Arsenoverbindungen aufgefunden worden: er besteht in der Kondensation eines Arsins mit einem Arsinoxyd oder Ohlorarsin:

$$RAsH_0 + RAsO \rightarrow RAs: AsR + H_0O.$$

 $RAsH_0 + RAsOl_0 \rightarrow RAs: AsR + 2 HOL$

Diese Methode ist besonders deshalb interessant, well sie suerst durch Verwendung eines Arsins und eines Arsinoxyds (Ohloramins) mit anders geartetem Kohlenwasserstoffest zu unsymmetrischen Arsenoverbindungen geführt hat [Kahn, Chem. Zig. 1918, 1099; D.R.P. 254187].

Die auf dem einen oder anderen Wege erhaltenen substituierten Amenoverbindungen seigen im allgemeinen sehr wenig Neigung zu kristallizieren, manche besitzen sogar unangenehm kolloidale Eigenschaften. Die Darstellung völlig reiner Priperate, die insbesondere frei eind von Nebenprodukten, Asche, Resten der Lösungsmittel, ist daher eine sehr schwierige Aufgabe⁴). Das Problem wird noch weiter komplisiert durch die große Veränderlichkeit und Empfindlichkeit der Substanzen gegen-

⁷⁾ Am diesen Grunds sind Angaben über den Sehmelapunkt der Arsenoverbindungen mit Vorsicht aufspreitnen) keinenfalls genügt die bloße Bestimmung desselben zur Identifisierung.

über physikalischen Minfitesen (Wärme) und ehemischen Agentien. So oxydieren sich diese Arsenoverbindungen selbst im festen Zustande je nach der Konfiguration des Molaküls, schueller oder langsamer an der Luft 1), noch stärker natürlich in Lösung, besonders in Gegenwart von Alkali. Wasser, sowie überhaupt hydroxylhaltige Lösungsmittel bewirken in Verbindung mit Sauren oder Alkalien (je nach der Ratur der Substituenten) auch unter völligem Luftabachluß bei vielen substituierten Arsenoverhindungen, in der Külte allmählich, in der Warme schneller, eine sehr komplizierte Zersetzung; es entstaben dabei stärker gefärbte Produkte, die gans neue Rigenschaften besitzen und noch nicht nither unterwicht worden eind [Ehrlich, Bertheim, B. 44, 1268; 45, 765]. Bedenki man, daß nun außerdem die substituierten Arsenoverbindungen alle diejenigen Reaktionen seigen, die ihren suhstiinierenden Gruppen eigen sind, so kann men sieh ein Bild von der außerordentlichen Beaktionefähigkeit dieser Körperklama machan.

Einen Thulish aktiven Charakter seigen nun die substituierten Aremoverbindungen nach den Untersuchungen Ehrlichs ench in ihrem biologischen Verhalten. Der Toxisität nach stehen sie zwischen Arsinskuren und Arsinoxyden; sie sind sinsweits viel toxischer als die entsprechenden Arsinskuren, anderseits weniger toxisch als die Arsinoxydverbindungen. Bin Gehalt an Arsinoxydverbindung muß daher die Toxisität des Arsenokörpers erhöhen. Hun sind, wie oben susgeführt, die Arsenoverbindungen leicht oxydabel; bei Lufisuiriii bilden sich aus ihnen größere oder geringere Mengen Arstnoxydverbindung. Solche Präparate werden daher eine erhöhte und wechselnde Toxisität seigen. Für die Praxis folge daraus die Notwendigkeit, beim Arbeiten mit Arsenokörpern alles zu vermeiden, was eine Oxydation der betreffenden Bubstans sur Folge haben könnte: denn eine sichere Dosierung ist neitirlich nur mit einem Stoff von konstanter Toristität möglich. — Was nun die Wirkung der Amenoverbindungen auf Parasiten anlangt, so ist diese gans anders geartet als bei den Areinsturen. Leistere wirken nach Ehrlich direkt überhaupt nicht ein, de müssen erst im Organismus des Parasitentragers sine Veranderung, Reduktion, erleiden, um in Aktion zu treten. Im Gegenentz dazu enthalten die Arzenoverbindungen ihr Arsen sehon in der dreiwertigen Form), in der es nach Ehrlich einzig

⁷ Will men eie unverändert aufbewahren, so muß men eie daher in evakuierte oder mis einem indifferenten Gase guiglija Rökrehen einsätunden.

⁷⁾ Dies teifft auch für autem Klassen primitrur Atsinverbindungen, janbenondere für die Arainoxydyerbindungen zu, und intelleblich vermögen auch diese, wie früher erwähnt, eine direkte und sohr energische Wirkung auf die Protosom aus-

und allein von den Chemoesptoren der Parasiten gebunden werden kann. Ihre Wirkung charakterisiert sich daher als eine direkte; die wirksame Substans wird dem infisierten Körper als solche sugeführt, die Mühe der Reduktion wird ihm abgenommen und damit gleichseitig ein Mement der Unsicherheit, hervorgerufen durch das verschieden starke Reduktionsvermögen der einselnen Individuen, beseitigt oder mit anderen Worten eine weit sicherere Dozierung erzielt. His sind also die Arsenoverbindungen als Heilmittel den Arsinskuren überlegen. Der strenge Beweis hierfür liegt in der von Harlich aufgefundenen Tatssche, daß ein gegen Arsinskuren, z. B. Acctarsanlishure, gefestigter Trypanosomenstamm durch Arsinskuren nicht mehr beeinflußt wird, durch gewisse Arsenoverbindungen aber noch sur Abtörung gebracht werden kann. [Weiteres siehe unter Arsenophenylglyein, Arsenophenyl-thioglyeolellure, Salvarsen.]

a) Halogenierte Arsenoverbindungen.

4,4'-Dijodarsenobensol, J. Q.H., As = As.Q.H., J.

4-Jodphenyl-mainenyd (s. d.) wird in kommutrierter Lösung mit 7—8 Tellen phosphoriger Sture 19 Stunden auf 180° erhitst. Das Rasktionsprodukt ställt eine galbe Substanz dar, die bei 145—150° schmilst und in organischen Lösungswitteln unbisioh ist [Mameli, Patta, C. 09, II, 1886].

B) Mitrierte Arsenoverbindungen.

8,8'-Dinitro-arsenobennol, NO, C.H., As -As, C.H., NO,

10 g 3-Mitrophenyl-amineture worden mit Wasser und 40 g kristallisierter, phosphoriger Stars im Bembenrokr 19 Standen auf 115° erbiist; der ausgeministene gelbe Körper wird abfiliriert, mit heißem Wasser völlig ausgewassen und getrocknet. Man erbilit so 80% Ambente, während beim Arbeiten im offenen Gefäß die Beaktion unvolletändig verläufe.

Des Dinitro-arassobemol bildet ein gelbes, schweres Pulver, unlöslich in fast allen Lösungsmitish. Beim Britista verpufit es, ohne vorher en schmelsen, und binisriköt eine veluminise Kohle. Durch Balpeterskure wird es sur Mitro-phenylarsinskure oxydieri, beim Kochen mit Wasser und Schwefel bildet es Mitrophenyl-arsindisulfid (a. d.), mit Brom entsteht Mitrophenyldibrom-arsin, mit Ohlor Mitrophenyl-arsintetrachlorid, des durch Bekandeln mit überschünsiger Arsenoverbindung in des Dichlorarsin übergeht [Michaelis, Losener, B. 27, 268].

8.8'-Dinitro-4,4'-dimethyl-arsenobensol,

 HO_1 , $O_2H_2(OH_1)$, $A_3 = A_3$, $O_2H_2(OH_2)$, MO_2

9 g S-Mitro-4-methylphocylatedrates worden mit 90 g Wasser und 90 g phosphoriger Store 94 Stunden im Bembenrohr im Wasserbad erhibst. Der gebüldete

salben. Bisher laben with allerdings, was like nur here engelocist worden kunn, die Arsinoxyde im Reilversuch siets weniger günstig ervissen als die Arsenoverbindungen und daher sind verläufig nur die leisteren in die Therepie eingeführt werden,

Mederschieg wird abfilizieri, mit kalten Wasser gewassten und im Emilikator getrocknet.

Die Subsinen stellt ein feinen, gelbes Pulver dar, unfühlich in allen Löuungsmitteln; serseigt sich bei 165°. Beim Erhiteen auf dem Platinblach verpufft eie unter Hinterlausung sehr voluminderr Kohle. Bildet mit Brom in Chloroformsuspension das Bromarsin, NO₂, C₂H₂(CH₂). AnBr₂ [Michaelis, A. 200, S10].

7-Dinitro-2,5,9,5'-tetramethyl-arsenobensol,

 MO_{\bullet} , $O_{\bullet}H_{\bullet}(OH_{\bullet})_{\bullet}$, $\Delta a = \Delta a$, $O_{\bullet}H_{\bullet}(OH_{\bullet})_{\bullet}$, MO_{\bullet}

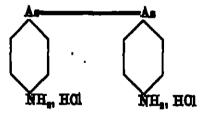
entstaht ebenfule durch Reduktion der entsprechenden Arstnelture, der Mitro-2,8dimethylphenylarsinelture, mit phosphoriger Mure im Rohr und ist ein gelbes, bei 165° mannamelaturaden Pulver, des bei sillrieren Erhiteen verpufft [Michaelie, A. 220, 228].

7) Amino-arsenobensole.

4,4'-Diamino-arsenobensol, p-Arseno-anilin,

 $H_aN.O_aH_a.Aa = Aa.O_aH_a.NH_a.$

Diese Verbindung ist auf verschiedenen Wegen erhalten worden. Die reine freie Base erhält man direkt als hellgelben, mikrekrisiallinischen Miederschlag, wenn man eine methylalkoholische Lösung von 4-Aminophenyl-arsinoxyd mit Natriumamalgam redusiert; man het dann nur noch vom Queckulber su trennen, mit Mathylalkohol und mit Wasser auszuweschen und im Vakuum su trocknen. Andere Reduktionsmethoden führen sunächet su Balsen des Arseno-anilins. So liefert Amino-phenylarsinoxyd mit Zinnehlorür-Balssäure einen schün galben Niederschlag, der das Diehlorhydrat des Diamino-arsenobensols derstellt:



Durch Behandlung mit Naironlange erhält man daraus die freis Bass. Man kann auch statt von dem Arsinoxyd von der Aminophenylarsinskure ausgehen. Wählt man Zinnehlorur als Reduktionsmittel, so ist Zusetz eines Katalysniors erforderlich, weil dieses Reagens auf die Arsinskure in der Kälte zu träge einwirkt, in der Hitze aber Zersetzungen hervorruft. Als katalytischer Beschleuniger dient Jodwasserstoff; seine Wirkung beruht darauf, daß er die Arsinskure sundehet zum Arsinoxyd, RAsO, bzw. Arsinjodur, RAsJ, reduziert, unter Freiwerden von Jod. Das Zinnehlorur regeneriert min einerweite den Jodwasserstoff immer wieder, anderseits reduziert es die gebildete Arsinoxydverbindung mit

Leichtigkeit zur Arsenoverbindung. Es resultiert auch hier das Dichlorhydrat des p-Arsenoenilins, allerdings nicht im reinen Zustande, sondern gemischt mit Jodhydrat (und viellsicht noch mit einer Jodarsenoverbindung, RAsJ—AsJR); durch Behandaln mit Natronlange liefert es jedoch die freie Base in reiner Form. — Die Anwendung eines Katalysators erübrigt sich, wenn man die Aminophenyl-arsineture mit Natriumhydrosulfit reduziert. Man löst zu diesem Ende die Sture in 1 Mol wäßriger Natronlange und digeriert mit überschüssigem Hydrosulfit bei Gegenwart von Magnosiumsals bei 50° so lange, bis die Niederschlagsmange sich nicht mehr vermehrt; dann wird abgesangt, ansgewaschen und getrocknet. Das Produkt ist in diesem Falle ein basisch-achwefligsaures Sals von der Zusammensetzung:

[NH_a.O_aH_a.A_a:A_a.O_aH_a.NH_a]_aH_aSO_a.

Mit Natronlange geht es ebenfalls in die freie Base über, die allerdings in diesem Falle ein weniger gutes Aussehen seigt.

Auch auf dem Wege der Kondensstion, durch Zusammenbringen von 4-Amino-phenylarsin und 4-Amino-phenylarsinoxyd in währig-salesturer Lösung und nachberiges Ausfällen mit Natriumsosiat ist Diamino-arsenobensol erhalten worden:

Das Dismino-aresnobensol bildet ein hallgelbes, mikrokristallinisches Pulver, das um 260° schmikt. He ist unlüslich in Wasser und währigen Alkalien, sehr wenig lüslich in Methyl-, Asthylelkohol, Aceton, Acther, gar nicht in Kohlenwasserstoffen. Lüslich in kultem Hissesig, besonders leicht bei Zusatz einiger Tropfen Wasser; die hallgelbe Lüsung aussetzt sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines rotbraumen Niederschlags. Lüslich farner in 50° biger Emigeture und in Pyridin; die (hinrelehend) emigesuren Lüsungen lassen sich beliehig mit Wasser verdünnen, während die Pyridinlösung durch Wasser stark gefällt wird. In stark verdünnter überschüssiger Salastinre ist das p-Arsenoamlin als Base leicht lüslich; starke Sture füllt aus diesen Lösungen das Chlorhydrat als gelben, flockigen Niederschlag; Alkalien sowie Natzimmaostat scheiden die Base wieder ab.

Oxydationsmittel wirken sehr leicht auf die Verhindung eins Wasserstoffsperoxyd in alkalischer (oder emmoniskalischer) Suspension sowie Jod in essignaurer Lösung führen sie gleit in Aminophenylaminsture über. Das Diamino-saunobensol ist so leicht oxydabel, daß es kräftig reduzierend wirkt; so reduziert es ammoniskalische Silberiösung bereits in der Külte. Is seigt famer die Resktionen der primären Aminogruppe, läße sich also dissotieren und in Asofarbetuffs über-

führen und kondensiert sich mit Aldehyden sowie mit β -Naphtochinon-sulfosfure.

Von den Balzen des Arsenosadins wurden oben sehon erwähnt das Dichlorhydrat sowie das basische Bulfit. Ersteres ist ein schin gelbes, kristallinisches Pulver, das von ca. 151° an sich unter Dunkalfürbung zu sersetzen beginnt. He löst sich, wohl infolge hydrolytischer Speltung, in reinem Wasser nicht klar auf, wird aber von hinreichend verdünnter Selssture (ca. 14) leicht aufgenommen. In starker Salesture sowie in organischen Solvenzien ist es nicht löelich. Das basische Bulfit ist ebenfalls in Lösungsmitteln wenig löslich, auch mit Resigniture oder stark verditunter Salzature ist es schlecht in Lösung an bringen, withrend mit sturker Selenture leicht Zersetzungen eintreten. Brythnung verdient endlich noch des sohwofelsange Sala. Dieses ist in Wasser und verdünnism Sturen außerst sehwer löslich: daher geben selbet sehr vardtinnte, essig- oder selsneure Lösungen des Arsenoaniline mis Schweftlature (baw. Sulfatan) einen Miederschlag, eine Rigentämlichkeit, die übrigens guch anderen Arsenobasen sukommt (s. B. dem 8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobanzol) [Bhrlich, Bertheim, B. 44, 1262-1268; D.R.P. 206057, C. 09, I, 968].

He set noch besonders derauf hingowiesen, daß die Muttersubstanz des Diamino-susenobenzols die in Form ihres Natriumsalzes i therapeutisch angewandte Arsanilature ist; dieselbe erfthri durch die Reduktion zum Arsenokörper eine außerordentliche Steigerung ihrer Toxizität, etwa auf den 80—40fachen Wert [H., B., loc. cit.; Bhrlich, B. 49, 27].

5) Asyllerte Amino-arsenobenzole.

Areano-examilature, HO₂C.OO.RH.C₂H₄.As w.As.C₂H₄.NH.OO.OO₂H.

Man list einemetr Oxamilarsinsture (a.d.) in Wasser unter Sugabe von

Rairiumaestat, anderests Natriumhydrosulfit in Wasser, vanstat jede Lösung

mit dem meinteken Volumen gustitigter Kochministung und kühlt ein auf — 15°

ab. Nun gibt men die Fitzuigkeiten annammen und Möt 94. Stunden bei — 15°

sichen. Der entstandene hellgebe Siedersching wird abfliciert und mit Wasser gewassen. So dargestellt, ist die Areano-examilature in Alkalion löslich; durch

Brutzmen mit denselben wird sie jedoch in eine unlösliche Verbindung übergeführt [D.R.P. 206 087, O. 08, I, 988].

e) Argeno-arylglycine.

p-Arseno-phonylglyein,

 $HO_{\bullet}O.OH_{\bullet}.NH.O_{\bullet}H_{\bullet}.\Delta_{\bullet} = \Delta_{\bullet}; O_{\bullet}H_{\bullet}.NH.OH_{\bullet}.OO_{\bullet}H.$

Phanylgiyeinertinature wird in währiger Lösung in gelinder Wärme mit überschüssigem Kairlumhydrosulfit bei Gegenware von Magnesium-

^{&#}x27;) Unter des Marson "Ainsyl", "Armailgh" new."

sels redusiert. Der Niederschlag wird abgesangt, mit Wasser gewaschen und zur Reinigung in überschüssiger Soda gelöst. Durch Uebersättigen mit Hasignäure scheidet sich das Aresnophenylglysin aus dieser Lösung als rotbrauner Niederschlag ab; nach dem Trocknen und Zerreiben bildet es ein rotbraunes Pulver, das in Alkalien leicht löslich, in Alkohol, Aether, Bensol und in verdünnten Sturen unlöslich ist [D.R.P. 206057, C. 09, I. 968].

Das Dinatriumsals') des Amenophenylglyeine kann durch Lösen der Substans in der erforderlichen Menge starker Natronlange und Fällen mit Alkohol erhalten werden. Es ist ein mikrokristellinisches, lebhaft gelbes Pulver, das in Wasser sehr leicht mit neutraler, höchstens gans sehwach alkalischer Reaktion löslich ist. Es ist sehr veränderlich; an der Luft färbt es sich sehr schnell bräunlich und enthält alsbald beträchtliche Mengen des weit giftigeren Phenylglycinarsinoxyds. Unverändert aufbewahren läßt sich die Substans nur in möglichst hoch evakuierten, sugeschmolsenen Röhrchen.

Das Aresnophenylglydin ist die erste Aresnoverhindung gewesen, deren biologisches Verhalten in eingehendster Weise von Ehrlich und seinen Mitarbeitern studiert worden ist. Is erschien für diesen Zweck gesignet, well das neutrale, leicht wasserlieliche Natriumsals eine bequeme Anwendung gestattets, hauptelichlich aber deshalb, weil diese Substant eine relativ sehr geringe Toxizität mit einer sehr starken Wirksamkeit verbindet. Nach Ehrlich [B. 49, 17-47; Z. f. angew. Chemis \$3, 2 ff.; C. 10, I, 1983] begitzen die Trypanosomen einmal eine mit dem (dreiwertigen) Arson reaglerende Gruppe, den Arsenozeptor, dann aber eine weitere Grupplarung, die den Resigallureres i verankert, den "Aceticoceptor"; sie werden daher vom Arsenophenylglycin gleichseitig an swei Stellen angegriffen, gleicheam mit einer 🗀 "Beißrange" gepackt. Infolgedessen ist das Arsenophenylglycin vielen anderen Stoffen in seiner Heilwirkung überlegen; es vermag selbet dann noch Heilung zu bewirken, wenn die Versuchstiere durch einen gegen Arsinsauren (Atoxyl, Arsacetin) gefestigten Trypanosomenstamm, der also durch diese Arsenikalien in keiner Weise mehr beeinflußt wird. influiers sind. Das Wesen eines solchen festen Stammes sicht Thrlich darin, das der Arsenoceptor eine "Binslehung", eine Verminderung seiner Avidität erfahren hat, so daß er das Arsen schwerer an gich gight. Im Organismus des Versuchstieres ist daher in diesem Falle von den beiden möglichen Reaktionen: Bindung des Arsens durch den Parasitan baw. Bindung des Arsens durch die Körpersellen

[&]quot;) Blewellen auch als "Spiranen", "Spiranyl", "418" bessichnet.

des Parasitanträgers die letztere bevorzugt, das Arsenikale wird gleichsam "abgelenkt" und der Parasit bleibt unbesinflußt. Ganz anders im Falle des Arsenophenylglycins: dadurch, daß hier der Essigsäurerest vom Aceticoceptor gebunden wird, wird der Heilstoff wieder an das Trypanosoma "herangebracht" und kann nun die abtötende Kraft des Arsenrestes wieder betätigen.

Diesen theoretischen Betrachtungen entsprechen die mit dem Arsenophanylghydin erdelten Heilresultate. Sie sind bei trypanosomeninfisierten Tieren außerordentlich glänsend [vgl. Rochl, Zeitschr. f. Immunikisforschung und experimentelle Therapie, 1. Tell, Bd. 1, 088 (1909), C. 09, I, 1257]. He gelingt hier, einem Organismus, dessen Blut mit Trypanosomen geradesu überschwemmt ist, mit einer einzigen Injektion su sterilisieren und der danernden Heilung susuführen (Ehrliche "Therapia sterilisens magna"). Weniger günstig waren die Ergelmisse in der Humanmedisin, wo die Substans insbesondere gegen Schlafkrankheit, Syphilis und spätsyphilitische Erkrankungen (Paralyse) versucht worden ist. Die Verhältnisse liegen eben beim Menschen weit komplisierter als beim Tier, und das Problem der Sterilisierung und Heilung wird durch viele störende Momente, wie spesifische Ueberempfindlichkeit, Degenerationsprozesse an lebenswichtigen Organen usw. außerordentlich erschwert (Ehrlich).

Auf die biologisch-medizinische Literatur über Arsenophenylgigein kam hier nicht näher eingegangen werden. Erwähnt seien aur noch zwei Arbeiten, die sich mit dem Schicksal der Substanz im Körper und den Ausscheidungsverhältnissen beschäftigen, nämlich: Fischer, Hoppe, O. 10, I, 44 und Breinl, Nierenstein, O. 10, I, 292.

p-Arseno-o-tolylglycin,

HOLO.OH. MH. O'H' (OH') YE WILL OH' OH' OH' OH'

Es entrisht durch Radultion der Tolyigiyeinambellere mit Natziumhydromitit bei Gegenwart von Magnetiumels und bildet ein gelbbreumen Pulver. In Wasser und den meisten organischen Solvensien ist es nicht läulich, es löst zich aber Iriakt in Insetischen und kuhlanssaren Alkalien; schwärzt eich beim Erhitsen über 200° [D.R.P. 212 208, C. 09, II. 485].

() Alkylierie Amino-areenobensole.

4,4-Tetramethyldiamino-arsenobensel,

 $(OH_0)_{\overline{A}}$, O_0H_1 , $A = A = A = A_0$, O_0H_1 , $\overline{A}(OH_0)_{\overline{A}}$.

Man versetzt eine alkoholische Lösung von Dimethylamino-phenylaminoryd nach und nach unter achwachem Erwirnen und lebhaftum Schtittein mit einem starken Unbergebuß von 8—4 frigum Matriumanalgam. Mach 12 Simulen wird die ausgandiedene Substana abilitziert, mit Wisser gewaschen und gebrocknet. Zur Reinigung lieb man in Ohloroform und fällt mit Alkohol. Gelben, kürzig kristalli-

nisches Pulver vom Sm. 202°, leicht löstich in verdünzten Süuren, aus denen es darch Albali unverändert wieder abgewehleden wird. Oxydiert sich an der Luft sowehl im festen Zusiand wie in Lösung leicht sem Arninoxyd. Mit kommutierter Sulmäure im Rohr mehrere Stunden auf 180° erhitzt, wird es unter Abscheidung von freien Arem und Bildung von Dissethylanilin und Arsentzichkeid völlig nemiört:

 $8(OH_1)_2N \cdot O_2H_4 \cdot \Delta a \cdot \Delta a \cdot O_2H_4 \cdot N(OH_2)_2 + 6 \cdot HOI = 6 \cdot O_2H_4N(OH_2)_2 + 9 \cdot \Delta a \cdot OI_4 + 4 \cdot \Delta a$

Das an Issaure Sala wird als rote, kristallinische Masse erhalten, wurn man die Base bis sur Sättigung in Sahnlare löst und nun im Vakuumsmikkaior über Kalk und Schwefalsture verdunsten 1855. Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich und oxydiert sich an der Luft resch sum sakmennen Sala des Dimethylaminophenylareimoxyds [Michaelis, Rabinerson, A. 276, 144].

Hemeloge Verbindungen. Tabelle 18.

Name und Formel	B m.	Bildungsveisen	Literatur- angules
4.4'-Teiralithyldiamino-amenobersol $(O_2H_2)_2N$ $(O_2H_4)_3$ $A_3 = A_3$ A_4 A_5 A_6 A	180*	Am Dikkylamino- phanyinzainonyd durch Radukilon mit Katriun- amalgam	Michaelis, Rabiner son, A. 376, 147
4 4'-Tetra methyldiamine-2, 2'-diluem- areanchemol Br C_bH_a , $As = As$, $C_bH_a < \frac{Br}{N(CH_a)_a}$	285*	Am den eni- spresbuden Arsin- oxyd mittels Natriumensigam	Mross- kowski, Dim, Rostack 1910, S. 48
4,4'-Tetramethyldiamine-3,5'-dimethyl- amenobased (OH ₂) ₂ N >C ₂ H ₂ . As = As . C ₂ H ₂ < R(OH ₂) ₃	75*	Durch Reduktion des Arabonydes mit phospheriger Stars in alkoholischer Lüssag	Michaelis, A. 200, 800 Mross- kowski, Dim., 8, 48
4,4'-Tetramethyldiamino-2,9'-dimethyl- armeches sol	155*	Ans dem Aminesyd mit Hatrium- amalgam in Alkohol	Mroos- kowski. Dim., B. 19
4.4'-Teiramethyldiamino-aressonaphialin (OH ₂) ₂ M , $O_{10}H_4$, $As = As$, $O_{20}H_4$, $M(OH_2)_8$	148*	Am den Aminenyd mis Rairium- amalgam	Founds, 8. 60

7) Oxy-arsenobenzole.

4,4'-Dioxy-arsenobensol, p-Arseno-phenol, HO.QH.As = As.QH.OH.

4-Oxyphenylarsinsaures Natrium wird in währiger Lösung in gelinder Wärme und bei Gegenwart von Magnesiumsals mit Natriumhydrosulfit redusiert. Das in gelben Flocken anegeschiedene Arsenophenol wird abfiliziert und ausgewaschen. Getrocknet bildet es ein gelbbraumes Pulver, das sich über 200° dunkel fürbt und sersetzt. He ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Asther, unlöslich in Benzol, Chloroform, vardünnten Mineraleituren, dagegen leicht löslich in Natronlauge [D.R.P. 206456, C. 09, I, 964]. Leichter entsteht die Substanz durch Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf 4-Oxyphenylarsinoxyd [D.R.P. 218594, C. 09, II, 1098].

Das Dinstriumsels des Arsenophenols kann durch Lösen der Substans in der erforderlichen Mange starker Natronlauge und Fällen mit Alkohol als ein gelbes Pulver erhalten werden; es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Methyl- und Asthylalkohol.

Das Aremophenol vermag nach Beobachtungen Ehrlichs bei Mäusespirillen eine gewisse günstige Beeinflussung auszußen. Diese Feststellung ist einer der Ausgangspunkte für die Synthese des Balvarsans (= selzsures Aresno-aminophenol) durch Hhrlich und seine Mitarbeiter geworden; in systematischer, che motherapeutischer Arbeit gelang es, die Atomgruppierung OH. C.H. As derart zu modifizieren, daß die spirilloside Wirkung maximal gesteigert, die sehweren Nachteile des Aresnophenols (Schwierigkeit der Reindarstellung, hohe Giftigkeit, Enferste Avidität zum Sauerstoff, wobei das hochtoxische und haftige Entzündungen hervorrufende Phenolarsinoxyd entsteht) aber auszuschließen. [Vgl. Ehrlich, Bertheim, B. 45, 756; Ehrlich, Hata, Chemotherapie der Spirillosen, B. 18 und 128, J. Springers Verlag].

8,5,8',5' - Tetrachlor - arsenophenol, 8,5,8',5' - Tetrabrom-arsenophenol, 8,5,8',5'-Tetrajod-arsenophenol,

entstehen analog dem Arsenophenol durch Reduktion der entsprechenden dihalogenierten Oxyphenylarsinelluren mit Natriumhydrosulfit und stellen hellgelbe Pulver dar, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Asther und Alkulien löslich eind und sich beim Erhitzen über 200° sersetzen. Durch den Eintritt der beiden Halogenatione in ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe ist der saure Charakter der leisteren derart verstärkt, daß die (in Wasser leicht löslichen) Alkalisalien neutzal renglaren [D.R.P. 285 480, C. 11, II, 179—178]. Bemerkenawart ist, daß die jodierte Verbindung eine sohwächere Wirkung auf Trypanosomen, aber eine

stärkere auf Spirillen ausübt als das Amenophenol [Hhrlich, Hata, Chemotheragie der Spirillesen, S. 124].

4,4'-Dimethoxy-arsenobensol, p-Arseno-anisol,

 $CH_1O \cdot O_1H_2 \cdot A = A \cdot O_1H_2 \cdot O_2H_3$

emistain and der 4-Methoxyphanylaminenne durch Erhiteen mit en. 10 Teilen phenpheriger Shure und wenig Wesser im Bombenruhr auf 100°. Gelbes, fast amerph answhendes Pulver, das bei 200° unter Estetianny schmikt [Michaelts, A. 630, 209]. 4,4'-Dikthoxy-arsenobenzol, p-Arseno-phenetol,

 $Q_{H_1}Q_{L_1}Q_{H_2}$, $\Delta a = \Delta a_1 Q_{L_1}Q_{L_2}$

Darstellung durch Reduktion des Asthony-phanylandscayds. Gelhes, nur selwer rein zu erhaltendes Pulver, des leicht bezeig wird [Michaelis, A. 880, 800].

p-Arseno-phenoxyessigsEure,

 $H0_1O_1O_2H_1.0.0H_1.\Delta = \Delta 1.0H_1.0.0H_1.00H_1$

Man löst das Dinatrinments der Phenonysselg-austrellure in Wasser und redssiert mit übereitänigem Hatriumhydrosulät bei 45° und bei Gegenwart von Magnechunsth. Die ausgeschiedene Aremoverbindung wird abgesaugt und ausgewassben. Durch Lüsen in der erforderlichen Menge startur Hatroulange und Fällen mit Alkohol Höt sie sich in ihr Dinatriumsalle überführen. Dieses ist ein gelbes Pulver, in Wasser leicht, in Allenhol sehwer Halleh; die wäßeige Lüsung seheldet auf Zustin von Hesigekure die freis Aremo-phenonysselgstere als gelben, volumisten Riederschlag ab [D.B.P. \$18970, O. 09, II, \$105]. (Biologisches Verbelium; vgl. uniss.)

p-Arseno-phonylibioglykolalare,

 $HO_{1}O.OH_{1}.8.O_{1}H_{1}.A_{0} = A_{0}.O_{2}H_{1}.8.OH_{1}.OO_{2}H.$

Phenylthiogiykol-p-aminiture wird sunitabet durch liewizmen mit Phenylkydranin in methylalkoholiseber Litering zur Arsinozydverhindung redmiert. In die ertuitste Litering trägt men jeist Rairiumamalgam ein; es vollsieht sieh dazu die Reduktion zur Arsenoverbindung und des Produkt scheidet sieh in Form seines Dinatriumseluse zur, das men abilitriert und mit Methylalkohol wiesht. Es ist ein gulbes Polver, leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol; seine währige Litering gibt mit Mineralature eines voluminden, gelbes Riedenshlag der freien Ansmo-phenylthioglykoholiure [D.R.P. 216270, C. 68, II, 2105].

Die beiden suleist beschriebenen Substanzen, die Ameno-phenoxyemignium und die Arseno-phenylthioglykolaium, enthalten beide, wie das Arsen op hen ylg lycin, neben der Amenogruppe den Essigsburerest. Demenisprechend sind sie, im Binklange mit der für das Arsenophenylgiycin (s. d.) entwickelten Theorie, von großer Wirkmankeit auf Trypenosomen und vermögen noch gegen Arsinsburen (Atmyl, Arsenstin) gefestigte Stämme zu vernichten [Ehrlich, Z.f. angew. Chemie 93, 2ff.; C. 10, I, 1888].

4,4'-Dioxy-8,8'-dimethyl-areanobaneol, Areano-kresol, HO, QH,(CH,).As = As, QH,(CH,).OH.

Man 18st 4-Ony-8-methylphenylandature in ciwa 1 Mol wildriger Maironiango und reduciari mis Hairiamhydrostilis bel 50° und bel degenwars von Magnasiansaks. Die kungssehistenen Flocken wurden abgunngt und angewuschen. Im getrosiyasian Sosienda bildet der Kürper ein gelbroine Palver; sein Verhalten entspricht: dem den Arseno-phonels, von dem er ein Homologes damiells [D.R.P. 208456, O. 00, I, 964].

4) Carbozylierte Arsenobensole.

4,4'-Disectamino-8,8'-dicarboxy-arsenobensol, Arseno-acet authranilabure,

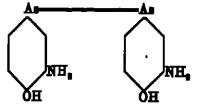
OH, OO, NH OO, OH, OO, OH, OO, OH,

Assizuihrauf-aminature wird mit Wasser und Ratziumassini in Lösung gebrecht und mit überschlesigem Ratziumhydrosulfti bei 20—40° reduziert. Wenn die Mange der amgeschiedenen Substans sich nicht mahr vermehrt, wird abgestagt und mit Wasser amgewassien. Getroeknet bildet die Verbindung ein hellgelbes, in Wesser unläsliches, dagegen in Alkalien Reitabes Pulver; friech gufüllt ist die anah in Alkalieh [D.R.P. 212 205, C. 00, II, 485—486].

t) Arsenoverbindungen des ortho- und para-Aminophenols.

In diese Gruppe gebören die surzeit wichtigsten Arsenoverbindungen, des Salvarsan mit den ihm am nächsten stehenden Derivaten, seine Isomeren und Homologen.

8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol [Base des Salvarsans].



Zur Synthese dieser Substanz geht man von der 8-Nitro-4-oxyphenylarsinsture (s. d.) aus. Sie liefert durch partielle Reduktion sunichst die 8-Amino-4-oxy-phenylarsinsture, aus der man durch gelinde Reduktionsmittel des 8-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd



arkāli. Dieses gibi mit Zinnehlortir-Salmāure einen Riederschlag von salzsaurem, mit Nakiumhydrosulfit einen Riederschlag von freiem Diamino-dioxy-arsenobensol. Sahr gut läßt sich die Reduktion des Arsinoxyds auch mittals i feigem Natziumamalgam bewirken. Man arbeitet in währiger Lüsung, die man awsekmäßig wegen der Empfindlichkeit der Aminophenole und des Arseno-aminophenole im besonderen in alkali-

schen Medien stets schwach energenuer hält; die Bese scheidet sich dabei als gelber Niederschlag ab,

Die bisher besprochene Darstellungsmethode des Diamino-dioxyarsenobensols charakterisiert sich als eine stufenweise Reduktion der Nitro-oxy-phenylarginglure. Die vergehiedenen Phasen des Proxesses lasson sich nun auch in eine einzige Operation ausammenfassen, derart, daß keine Zwiechenprodukte in die Errscheinung treten. Rine solche Totalreduktion der Nitrophenolamineture, bei der sowohl die Nitrogruppe sur Aminogruppe als auch der Aminaturerest sur Arsenogruppe reduxiars wird, lift sich durch Natriumhydrosulfit bewirken. Man löst die Aminature in Wasser und ca. 2 Mol währiger Natronlange und digorisrt bei 55-60° mit einem starken Ueberschuß an Natziumhydrosulfit unter Zusets von Magnestumchlorid, his die Mange des gebildsten, mikrokristallinischen, galben Riederschlage nicht mahr sunimmt. Hierauf wird abgemugt und mit Wasser sehr gut ausgewaschen. Man erhält so ein Rohprodukt, das swar noch durch Asche (besonders Calciumanise), durch schweflige Sture, sowie geringe Mengen em Arsen geschwefelter Substanzen verunreinigt ist, aber zur Darstellung des reinen Dichlorhydrate dienen kum Ehrlich, Bertheim, B. 45, 756-768; D.B.P. 224958, C. 10, II, 701—702].

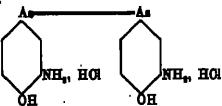
Auch auf dem Wege der Kondensation, durch Minwirkung von 8-Amino-4-oxy-phenylarsin auf 8-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd, ist 8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobensol erhalten worden:

$$(NH_a)(OH)C_aH_a \cdot AaH_a + OAa \cdot C_aH_a(OH)(NH_a)$$

= $(NH_a)(OH)C_aH_a \cdot Aa \cdot Aa \cdot C_aH_a(OH)(NH_a) + H_aO$

[Kahn, Chem. Zig. 1912, 1099; D.R.P. 254187]. (Betraffs der Eigenschaften der Base vgl. den folgenden Abschnitt.)

Salmaures 8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-araenobensol, Salvarsan, .606".



Zur Gewinnung des Dichlorhydrates löst man die Rohbess in Methylalkohol und des theoretischen Menge methylalkoholischer Salzsäure, filiziert und rührt die Lösung in ein mehrfaches Volumen stark gekühlten Aethers ein. Alle diese und die folgenden Operationen sollen unter möglichstem Luftsbechluß vorgenommen werden. Das als feiner, mikrokristallinischer, fahlgelber Niederschlag ausgeschiedene selmanre Salz wird abgesaugt, mit Aether gewaschen und im Vakuum über Schwefelsture und Paraffin getrocknet, worauf es sofert in hochsvakuierte oder mit einem indifferenten Gase gefüllte Röhrehen einsmehmelsen ist.

Das salmmure Dismino-dioxy-exsenobensol ist leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Asthylanglykol, Glycerin, wenig löslich in Asthylalkohol, sehr wenig in Elsessig, Aceton, Asther, konsentrierter Salzsture.

Die gelbe währige Lösung rengiert saner auf Lackmus. Fügt man tropfenweise Natronlauge zu, so entsteht zunächst kein Niederschlag; die Fällung beginnt erst, nachdem auf 1 Mol des Diehlorhydrats ca. 1 Mol Natronlauge verbraucht ist. Fährt man jetzt mit dem Alkalizusein fort, so ist beim Verbrauch von 2 Mol Natronlauge das ganze freie Diamino-dioxy-arsenobensol ausgefällt bei neutraler Reaktion der Flüssigkeit. Mit mehr Alkali geht der Niederschlag wieder klar als Alkali phenolat in Lösung. Wendet man das Alkaliminimum an, also diejenige Menge, die gerade eben hinreicht, die Flüssigkeit wieder völlig zu klären, so rengiert eine solche Phenolatiösung mäßig alkalisch. Durch Kohlenskure wird sie gefüllt und trübt sieh aus diesem Grunde auch beim Stehen an der Luft; in kohlensaurem Natrium ist nämlich das freie Diamino-dioxy-arsenobensol wenig löslich, unlöslich ist es in Natriumbieszbonst.

Im Gegenesiz zum melszeuren Salz ist das schwefelsaure Diamino-dioxy-arsenobensol sehr schwer löslich in Wasser; daher geben selbst verdünnte Lösungen des Chlorhydrais mit Schwefelsture oder Sulfaten einen (gelblichweißen) Niederschlag. Diamino-dioxyarsenobenzol seigt ferner sahlreiche Ferben- und Kondensationsresktionen; so gibt es z. B. mit einer Lösung von p-Dimethylamino-benzaldehyd in verdünnter Salssäure Orangefärbung und alsbeld einen orangefarbenen Niederschlag. Die Reaktion ist auch bei ziemlicher Verdünnug deutlich; sie läßt zich weiter verschärfen, wenn man der Aldehydlösung etwas Sublimat susstat, und ist dann geeignet zum Salvarsannachweis in Kürpergeweben.

Sehr bedenisem für die praktische Anwendung ist die Taiseche, daß das salmeure Dismino-dioxy-aremobensol gleich anderen Arsmoverbindungen leicht oxydabel ist; der Luft ausgeseist, enthält es alebeld einen größeren oder geringeren Prosentsats!) en dem weit toxischeren Amino-oxy-phanylersinoxyd und ist infolgedessen salbet toxischer geworden. Die Injektion solcher Präperste wäre für die Patienten gefährlich; daher muß alles vermieden

⁷⁾ Dornelbe 1854 sich tilrimetrieh bestimmen. Vgl. Mhrlich, Bertheim, B. 45, 764.

werden, was eine Oxydation der Substanz bewirken kann, wie Aufbewahrung in anderen als den offizinellen Packungen, längeres Stehen-lassen der Injaktionalösung, Schütteln derselben mit Luft usw.

Bel energischerer Sausratoffsinwirkung auf Diamino-dioxy-arsenobensol, z. B. beim Behandeln mit Oxydationsmitteln, entsteht Aminooxy-phenylarsinsaure, so bei der Binwirkung von Wassarstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung, oder wenn man der Lösung des Chlorhydrats solunge Jodlösung sufugt, als des Jod verbraucht wird. Auf der letzteren Besktion hat Gaebel (Ar. 249, 241—247) eine maßanalytische Salvarsanbestimmung basiert; die gafundenen Werts fallen jedoch etwas zu niedrig aus, wie dies von Ehrlich und Bertheim schon früher beim Diamino-arsenobensol beobachtet wurde [B. 44, 1968].

Im festen Zustand ist das Dichlorhydrat bei der Aufbewahrung in den gesigneten Ampullen durchaus haltbar; weniger gilt dies für seine Lösungen. Namentlich sind die alkalischen Phenolatiösungen anch bei vollständigem Luftabschluß sehr veränderlich. Sie erleiden beim Stehen die gelegentlich sehon erwähnte ver wickelte Zersetzung der substituierten Arsenoverbindungen, indem sie sich rot färben und schließlich unter völliger Verfärbung der Flüssigkeit dunkelrotbraume Niederschläge von komplizierter Zusammensetzung fallen lassen. Die Anfänge dieses Zersetzungsprozesses sind ehemisch kaum, wohl aber auf biologischem Wege durch die Erhöhung der Toxizität nachzuweisen [Ehrlich, Bertheim, B. 45, 762—766].

Das salssaure 8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobensol, von Mhrlich und Bertheim im Georg Speyer-Hause dargestellt, wurde von Mhrlich und Hata in eingehendster Weise nach der biologischen Seite erprobt. In folgte die schwere Zult der Rinführung in die Therapia, worde ein großer Kreis hervorragender Aerste und Kliniker betalligte. Im Desember 1910 wurde das Mittal freigegeben. In wird hergestellt durch die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. und unter der geschützten Marke "Salvarsan" in den Handel gebracht. In dient als hervorragendes Spezifikum gegen die schweren Spirillosen des Manschen, insbesondere Syphilis, Framboesie, Becurrung, und ist auch bereits bei anderen Krankheiten, wie Malaria tertisna, farner in der Tierhellkunde bei der Brustesuche der Pferde und der afrikanischen Rotzkrankheit mit Erfolg angewandt worden.

Bei der außerordentiichen Bedeutung des Selvamans mögen hier einige weitere Daten ihre Stelle finden. He war ein langer und vielfsch gewundener Weg, den Ehrlich 1) und seine Mitsrbeiter bis zur schließlichen Synthese dieses Prüperstes zurückzulegen hatten. Die Hauptmark-

⁷⁾ Vgl. hieran und some folgenden insbesondere Ehrlich-Hais, Chemotherapie der Spirilloun.

steine auf diesem Wege, demen zahlreiche Riappen in der hohen Laboratoriumsnummer "606" sum Ausdruck kommen, waren die folgenden:

- 1. Der Arsenosspier der Parasiten vermag nicht das fünfwertige, sondern nur das dreiwertige Arsen zu verankern. He bedeutet daher einen großen Fortschritt, dem arkrankten Organismus die Mühe der Reduktion absunehmen und ihm das Heilmittel gleich in der wir kaamen Form der Arsenoverbindung darzubisten.
- 2. Mit Hilfe der arsenfesten Stämme (vgl. unter Arsenophenylglycin) wurde gezeigt, daß die Parasiten außer dem Arsenoceptor weitere
 Chemoesptoren aufweisen, und es wurden ehemische Gruppierungen,
 "Haptophere", gefunden, die von diesen Chemoesptoren gebunden worden.
 Ein Steff, der außer der toxopheren Arsengruppe einen Haptopher enthält, vermag daher dem Krankheitserreger an mehr er en Stellen, also
 besonders energisch ansagreifen.
- 8. Das p-Arsenophenol wurde als wirken auf Spirllen erkaunt, war aber noch mit außerordentlichen Nachtellen behaftet. Durch systematische Modifikation der Atomgruppierung OH. C.H.As:, in engater Fühlung mit den Tierversuchen, ergab sich als Endresultat, daß mit der Minführung einer Aminogruppe in ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe ein seutherapeutisches Maximum* erzielt wird.

So enistand also das Diamino-dioxy-areenobensol als ein wirkliches Heilmittel. He erfulit die Anforderungen, die man an ein solches stellen muß. Denn es ist nicht organotrop; bei richtiger Anwendung reduzieren sieh die Nebenwirkungen auf ein Minimum; eine absolute Unschädlichkeit wird aber wohl ein wirksames Chemikale überhaupt niemals seigen. Dabei ist es im höchsten Grade parasitotrop, genauer gemgt spirillotrop, da es ja auf Spirillon eingestellt ist. Diese beiden Punkts kommen sum Ansdruck in dem Verhältnie von heilender Dose su ertragener Dose, dem Maßstab für die Güte und Brauchbarkeit eines Heilstoffes. Dieses Verhältnis liegt für das Salvarsan besonders günstig, indom man mit einem relativ geringen Bruchteil der ertragenen Dosis Heilung erzielt.

Auf eine sehr wichtige Erscheinung sei noch hingewiesen. Hine große Reihe der bei der Anwendung des Selvarsens beobschieten sog. Nebenwirkungen sind nicht dem Priparat sur Last sei legen. Sie sind vielmehr, woranf suerst Wechselmann aufmerkaam gemacht hat, eine Folge der Verunreinigung des Wassers baw. der physiologischen Kochschilbung, worin die Scheinens sum Zwecke der Injektion gelöst wird, durch Bakterien und deren Endotoning ("Wasserfehler") [vgl. Ehrlich, Münch, med. Wochenschr. Bd. 68, B481 (1911) und Zeitschr.

f. Chemotherapie, I. Teil, Bd. 1, S. 1 u. ff. (1912)]. Denn die Anwesenheit der letzteren bedingt eine Erhöhung der Toxizität des Salvarsans [W. und N. Yakimoff, Münch. med. Wochsnschrift Bd. 58, 2601 (1911); Bd. 59, 124 (1912)]. Ashnlich wirken gewisse Chemikalien wie Calciumsalze usw. [Gonder, Arch. f. Schiffsund Tropenhygiene Bd. 16, S. 87 (1912)]. Für die Praxis ergibt sich darans die Notwendigkeit, beim Bereiten von Salvarsanlösungen zu Injektionen nur absolut reines Wasser zu verwenden, wie man es durch Destillation unmittalber vor dem Gebrauch erhält.

Die Literatur über Salvaren ist außerordentlich umfangreich und kann hier nicht berücksichtigt werden. (Hin Teil ist in den "Abhandlungen über Salvaren", gesammelt und heranegegeben von Ehrlich, Lehmanns Verlag, in Buchform erschienen.) Es seien wieder nur einige Arbeiten erwähnt, die such ohemische Daten bringen.

"Chemotherspie der Spirillesen", Khrlieh-Hata, Springen Verlag. Reaktionen des Salvarsans: Abelin, C. 11, II, 55. Bressanin, C. 11, II, 1985.

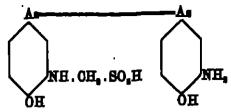
Machweis, Analyse, quantitative Bestimmung; spesiell such im Harn (vgl. anch unter Reaktionen): Heiduschka, Rifchy, C. 11, I, 841. Gaebel, Ar. 849, 46; 841 [1911]. Bohrisch, Kürschner, C. 19, I, 449. Merkuriew, C. 18, I, 1795. Lehmann, C. 18, II, 780.

Ausscheidung: Fischer, Hoppe, Minch. wed. Wocksmethr., 1910, Mr. 29. Greven, C. 18, H, 1764. Bongrand, C. 18, I, 274. Valenti, C. 18, I, 2049. Abelin, Minch. med. Wockenschr. 1811, 1771 (Mr. 88).

Derivate des 8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobensols.

Die Handhabung des Salvarrans ist für den praktischen Arzt keine gans einfache; um die Injektioneffämigkeit aus dem Handelsprüperat zu bereiten, muß man sunächst in Wasser lösen, darauf durch Zusats einer passenden Alkalimenge die Umwandlung ins Alkaliphenolat bewirken; auch reegiert diese Phenolatiösung alkalisch. He ist daher vermeht wurden, das Salvarran in eine Form überzuführen, die, bei gleicher Unschädlichkeit und Wirksamkeit, den Vorzug hat, sich in Wasser leicht und mit neutraler Reektion aufzulösen. Verschiedene zu diesem Ende stuggesrbeitete Verfahren haben das Gemeinsame, daß in die Aminogruppe (n) des Diamino-dioxy-arsenobensols ein saurer, salsbildender Reest eingeführt wird.

So last man nach D.R.P. 249726 auf die Base des Salvarsens Formaldehyd und Natriumbisulfit einwirken und gewinnt durch Fällung mit Sakskure das 8-e-Sulfomethyl-amino-8'-amino-4,4'-dioxy-arsenobenzol

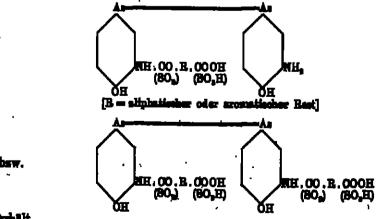


ein hellgelbrotes Pulver, unlöslich in Wasser und Lösungemitteln. Dieser Körper bildet mit 1 Mol Alkali in Wasser laicht, mit neutraler Beaktion, lüsliche Salse, die durch Rindempfen im Vakuum oder Pallen mit Alkohol (Aceton) in fester Form gewonnen werden können.

Nach dem D.R.P. 250745 bringt men Monohalogenessigsture (oder deren Homologe) zur Binwirkung auf Diamino-dioxy-arsenobenzol und gelengt so, je nach den Bedingungen, zur Dioxy-amino-arsenobenzol-aminoessigsaure (I) oder zur Dioxy-arsenobenzoldiaminoessigsBure (II)

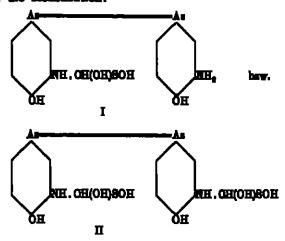
Diese Sturen lamen eich in Alkalien derert lösen, daß die Flüssigkeit neutral reagieri; die dabei entstahenden Alkalisales werden durch Fallen mit Alkohol (Assion) oder anch durch Mindampfen im Vakuum in fester Form orbaltan.

Hier ist auch das belgische Patent 247 660 zu nennen, nach welchem man ans Dismino-dioxy-arrenobensol und den Ohloriden mehrbasischer Skuren (Osrbonskuren, Sulfoskuren) Körper vom Typus



arhille.

Praktische Bedeutung has des Verfahren des D.R.P. 245756 Diamino-dioxy-aramobanzol life sich mis Formaldehydaulfoxylat kondensieren, wobei je nach den Bedingungen ein oder zwei Sulfoxylatreste in das Molekül eintreten. Die entstehenden Substanzen dürften die Konstitution:



haben. Verbindung I bildet mit 1 Mol Natron, Verbindung II mit 2 Molen Natron ein in Wasser leicht mit neutraler Beaktion lösliches Natriumsals, das durch Fällen mit Alkohol (Aceton) oder Eindampfen im Vakuum in fester Form erhalten wird. Das Natriumsals der Verbindung I (mit einem Sulfoxylairest) wird von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning unter dem geschützten Namen "Neosalvarsan" in den Handel gehrucht. Es bietet den Vorteil, daß es mit Wasser bzw. physiologischer Kochsaklösung ohne weiteres eine zur Injaktion gesignete Lösung liefert. Vgl. Ehrlich, Chem. Ztg. 1912, 687; Schreiber, Münch, med. Wochenschr. Bd. 59, 905 (1912); Chem. Ztg. 1919, 494.

Hinige weiters Derivate des Diamino-dioxy-arasnobansole, ein 8,8'- Diamino-4,4'-dioxy-5,5'-dijod-arasnobansol, ferner Acetylprodukt, Harnstoff und Aldehyd-Kondensationsprodukte aus Diamino-dioxy-arasnobansol sind in ihram biologischen Verhalten beschrieben in Hhrlich-Hata, Chemotherapie der Spirillosen, S. 85 bis 42, woselbet die Konstitutionsformaln angegeben sind.

Methylierte 8,8'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobensole. 8,8'-Dimethylamino-4,4'-dioxy-arsenobensol,

Methylamino-phenolaminelure wird unior Reminiliaters mit Retrollange in Wasser gelöst und bei en. 50° mit Retriumhydromität redusiert. Man filtriert die ausgeschiedene Robbeth ab und wärcht mit Wasser aus. Die Röt sich spalog der zicht methyllerien Verkindung in ein Diehlorhyd zu überführen. Dieses bildet ein genauwiffest oder gehbliches Palver; seine währige Lösung gibt mit p-Dimethyl-

amino-banzaldahyd bei Gegenvart von Saksature eine braunorange gefärbts Flüssigkeit, aber keinen Niederschlag (Unterschied vom Salvarsan). Auf Zemis von Kakvalange wird ent die Bane gefüllt, die dam als Alkalipheneist mit gelber Furbe in Lösung geht. Schüttelt man diese Phenelatieung mit einigen Tropfen Kaugskuranhydrid, so scheidet sich ein Acetylprodukt am; dessalbe ist unktitish in währiger Salmäure, spielond löslich in Alkali (Unimuckiad vom Tetramethyldismino-diony-aramobensol, s. d.). Das Sulfat des Dimethylamino-diony-aramobensol, s. d.). Das Sulfat des Währige Lösung des Chlorhydrais durch Schwefpinkure gefüllt [Bertheim, lt. 45, 2125].

3,F-Tetramethyldiamino-4,4'-dioxy-arsenobensol,

$$(OH_a)_H > O_aH_a$$
, $Aa = Aa$, $O_aH_a < O_H (OH_a)_a$.

Eniziaht durch Reduktion der Dimethylamino-phenolareineture mit Hydrosulfit. Das Dichlorhydrat ist ein galblich-weißes Palver, leicht löslich in Wasser. Schwebleture fällt die wäßeige Lösung nur ganz allmählich. Die Lösung der Base in möglichet wenig Allmit gibt beim Schütteln mit Besignänrennhydrid einen Riederschlag eines Acetylproduktes, das in verdünnter, wäßriger Salssture klarlöslich ist, sich is Natronlauge aber nur ganz allmählich löst, indem die Acetylbrung hier offenber an der Hydroxylgruppe erfolgt (Unterschied vom Dimethylamino-dioxy-arsenobenzol, a. oben). [Bertheim, B. 45, 2122.]

8,8'-Heramethyldiammonium-4,4'-dioxy-arconobensol,

$$X(OH_a)_M > O_aH_a$$
. $Aa = Aa$. $O_aH_a < X(OH_a)_aX$
 $Aa = OH$. OI way.].

Dentellung durch Reduktion der Trimethylemmonium-phenoleminellure mit Hydrouditt bei gewichnlicher Temperatur. Hellgelbes Pulver, unifelieh in Wasser, leicht lielich in währiger Matronieuge und in verdünnter Salmäure [Beröheim, B, 45, 2125].

Alls drei methylierten Diamino-dioxy-arsenobensole seigen gegenüber der nicht methylierten Verbindung, dem Salvarsan, eine stark erhöhte Toxisität und eine außerordentliche Verschlechterung der Heilwirkung: der Bintritt der Methylgruppe wirkt also hier, wie auch in anderen Fällon, ausgesprochen dystherapeutisch [los. cit.].

8,5,8',8'-Tetramino-4,4'-dloxy-arsenobenzol, (H₂M)₂(OH)Q₂H₂. As = As, Q₂H₂(OH)(MH)₂.

Enistable durch Beleandnin der 8,5-Dinitro-4-cay-phenylarvinellere mit stark überschlesigen Beleinshydromidit, indem sowohl die Hijrogruppen zu Aminogruppen,
als essen der Amendhrerent zur Arenogruppe rednutart wird. Hallgelbes Palver,
misie löstlich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, dagegen leicht in Alfalien
und verdinnter Salmitare. Zumeist sich bei 185—187° unter Schwärzung [D.R.P.
294-668, Q. 10, II, 701—708].

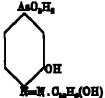
Homologe und Isomere des 8,2'-Diamino-4,4'-dioxy-arsonobeasols 8,2'-Diamino-4,4'-dioxy-5,5'-dimethyl-arsonobeasol, Diamino-arsonobeasol.

Bildung durch totale Reduktion der S-Klitro-4-my-5-methylphenyl-arsimature mit Katrianshydromičis. Fahlgeibes Palves, sehwer löulich in Wasser und organisaben Lösungsmitteln, leicht löulich in Alkalien und verdünster finlandere. Sehmilist unter Zameisung bei 165—167° [D.R.P. 294988. C. 10. II. 701].

4,4-Diamino-8,8-dioxy-arsenobensol,

$$(1)$$
 (1)

Man schlis die Verbindung durch Reduktion der 8-Oxy-4-amino-phanylarsinahure (s. d.) [Banda, B. 44, 2529; D.R.P. 244790, C. 18, I, 1085—1006]. Einfacher ist es jedoch, diese Arsinsture, die auf dem Umwege über film Dianoverbindung erkelten wird, gar nicht seut au iselieren. Han geht vielmehr von dem aus der Dianoverbindung au erhaltenden Anofarbetoffen aus, beispielsweise dem Ferbutoff mit 6-Kaphtol:



Dieser wird in Wasser unter Sentis von Hairenlange und Hairimmeetat geliet und bei eine 25° mit überschingen Hairimmhydraulät verseist. Hevelsent man jetst gelinde (25-25°), so erfolgt unter Erifferbung die Spaltung des Ausfarbstoffs in der bekannten Weiss. He entstahen die beiden Aminokirper 8-Oxy-4-amino-phenylarsinskure und 1,8-Amino-naphiol. Man kühlt jetst auf + 10° ab und sangt vom ausgefallenen Amino-naphiol ab. Die leisten Hasis demelben entstrats man aus dem Flitzis durch Stitigen mit Kohlansture. Hach nochmaligem Flitzisch dignisch man bei 65-70°. Dabei wird die in der Lösung befindliche 8-0-xy-4-amino-phenylarsinsäure durch das noch vorbandens Hydraulät zur Aramo-verbindung, dam 4, 4-Diamino-3, 8'-diamy-arasen obensol, redunist. Leisterm scheldet sich in gelben Flochen aus, die abfilielert und mit Wasser gewassben wurden [Benda, B. 44, 8561; D.R.P. 944789, C. 12, I, 1065].

Ans dieser Robbase kum man durch Lösen in alkaholischer Salmäure, Flitzieren und Fillen mit Agther des dem Salvarsan isomere aufsauure 4,4'-Diamino-8,8'-dioxy-arsenobansol erhalten. Sokwach gelblichen Pulver, leichts löslich in Wamer. Knietemsseints scheldeb zum der Lösung des Chlochydrais die freis Bese ab, die mit Alkalilange als Phonolité in Lösung geht.

Des schwefelsnure 4,4-Diamino-8,8'-dioxy-arcenobensol,

H₂SO_p [H₂M, O_zH₂(OH)As (]_p ist in Wasser so hwer 15 slich und enisteht deher als Medemehlag beim Versetzun der währigen Lösung des Chlorhydrats mit verdümter Behwefalsture oder Natriumsulfat [Benda, B. 44, \$189].

5,5'-Diamino-S, Y-dioxy-arsenobeasol,

Unitiekt mittele derekgreifunder Beduktien der 5-Nitro-2-oxy-phonylereinskure, s. B. mit Bekriumhydrotaliti, gelbliebes Palver, Beliek in Alkali-Bertheim, Borlingt, der ergenheim Atmayorbinismen. lange und in Salvature. Das mikrokristalitaiseks Dichlorhydrat ist ebenfalls isomer mit dem Salvarsen [Benda, B. 44, 8996].

n) Arsenoverbindungen des ofiko-Phenylendiamina

8,4,8',4'-Tetramino-arsenobensol, (H₂H)₂C₂H₂. As = As. C₂H₂(RH₂)₂.

Derstalling durch energische Reduktion der 8-Ritro-4-amino-phenylandsellere.

Die Verbindung BSt eich sur 8,4-Diamino-phenylandsellere oxydieren [Bertheim, B, 44, 2008].

A) Unsymmetrische Arsenoverbindungen.

Im vorhergehenden ist mehrfisch derauf hingewiesen worden, den men durch Kondensation von Arsinen mit Arsinoxyden (Chlorarsinen) zu Arsenoverbindungen galangen kann. Mit Hilfe dieser Reaktion ist es zuerst galungen, auch unsymmetrische Arsenoverbindungen derzustellen:

$$RAaH_a + OAaR' \rightarrow RAa : AaR' + H_aO$$

 $RAaH_a + OLAaR' \rightarrow RAa : AaR' + 2 HOL$

[Kahn, Cham. Zig. 1912, 1099; D.R.P. 254187].

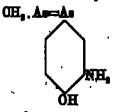
Weitere Untersnehungen haben gezeigt, daß diese unsymmetrischen Arsenakürper auch auf dem Wege der Reduktion hargestellt werden künnen. Mischt man nämlich swei verschiedene Arsinsäuren oder Arsinoxyde oder eine Arsinsäure mit einem Arsinoxyd (mit anders gezrietem Kern) im molekularen Verhältnis und unterwirft dieses Gemisch der Reduktion, so sollte man theoretisch die gleichseitige Bildung von drei verschiedenen Arsenoverbindungen erwarten (swei symmetrischen und einer unsymmetrischen: RAs: AsR, B'As: AsR', RAs: AsR'): in Wirklichkeit entstaht aber nur die unsymmetrische Verbindung:

$$\begin{array}{c} {\rm RAsO_{a}H_{a}+R'AsO_{a}H_{a}+4H_{b}\rightarrow RAs:AsR'+0H_{a}O} \\ {\rm RAsO+R'AsO+9H_{a}\rightarrow RAs:AsR'+9H_{a}O} \\ {\rm RAsO_{a}H_{a}+R'AsO+8H_{a}\rightarrow RAs:AsR'+4H_{a}O} \end{array}$$

[D.R.P. 951104, O. 12, II, 1414],

Die unsymmetrischen Arsunoverbindungen zeigen in chemischer und biologischer Hinsicht die Markmale ihrer beiden verschiedenen Komponenten in sich versinigt.

Methan-arseno-8-amino-4-oxy-bensol



Hin Gemisch gleicher Moleküle Methylarsinoxyd und 8-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd wird in methylalkoholisch-wißriger Lösung der Beduktion mit Natriumhydrosulfit unterworfen. Das Produkt scheidet sich sofort als gelber Niederschlag aus und bildet nach dem Answechen und Trocknen ein gelbes Pulver, das in verdünnter Salssäure sowie in währiger Natronlauge löslich ist; die selssaure Lösung trübt sich sehr beld, sofort beim Erwärmen, die alkalische ist beständiger [D.R.P.258226].

4-Amino-4'-oxy-arsenobensol, H₂N. Q₁H₂, As = As. Q₁H₂. OH. Derstelling durch Kondenstilen von 4-Aminophenylardin mit 4-Oxyphenylardinaryd in methylalkoholisch-wifeiger Lösung bei Gegenwart von Sakuture; durch Eustis von Hatchmassint wird das Produkt ausgefällt. Gelbes Pulver, sessetzt sich bei es. 900°; Melleh in Sakuture und Ratronlange, unlöstleh in Wasser und des ühlichen organischen Lösungsmitteln [D.R.P. 954-167].

8-Amino-4-oxy-arzenobenzol, (H₂N)(OH)C₂H₂. Az = Az. C₂H₂, minishidurch Kondansnilen von 8-Amino-4-oxy-phenylarsin mit Phenylarsinoxyd [D.R.P. 254 187] odar durch Reduktion eines Gemisches zus 8-Amino-4-oxy-phenylarsinoxyd (1 Mel) und Phenylarsinoxyd (1 Mel). Fablgelbes Pulver, löslich in Alkahol, Assion, verdünnier Saludare und Haircalunge [D.R.P. 251 104, C. 19, II, 1414].

Dichlorhydrat des 8',4-Diamino-4'-oxy-arsenobensols,

 $HGI, H_0H \cdot C_0H_1 \cdot A_0 = A_0 \cdot C_0H_0(OH)(RH_0), HGI,$

Man reduziert ein molekuleres Gestisch aus Antino-oxy-phenylantinekure und Aminophenylantinekure (oder Aminophenylantinexyd) mit Kittachlorte-Salasitare unter Kunsts von etwas Jodynassentoffskure. Das Dichlorhydrat fällt dabet als gelber, udkrokristellistecher Hiederschlag aus. Es ist in Wasser klar löstich und gibt beim Uebenstätigen mit Alkalt eine ebenfalle klare Lösung des Alkaltphenoleis. Aus der Lösung des enkesaren Salass fällt Schwefaleitare ein uniönliches Salist als beilgelben, Societigen Miederschlag (D.R.P. 251 104, O. 13, II., 1414).

4-Glysin-S-amino-4-oxy-arsenobansol,

 $HO_{\bullet}O.OH_{\bullet}.MH.O_{\bullet}H_{\bullet}.\Delta_{\bullet} = \Delta_{\bullet}.O_{\bullet}H_{\bullet}(OH)(RH_{\bullet}).$

Man kundensiert erhetteres Phenylglytin-ernenchlerür,

EDAL, HO, HK, HO, HOOO, LOH

oder auch Phenyigiyaharsinonyd mit Amino-oxy-phenylanda [D.R.P. 984 187]. Oder men unterwirft eta molekularen Gemisch aus Phenyigiyain-aminonyd und 8-Amino-4-oxy-phenylandaoxyd der Reduktion mit Matriumhydronulfit [D.R.P. 261 104, C. 18, III, 1414]. Das Produkt bildet eta galbes kie infamiliahen Pulver, das einerseits als Carboneture sehen in gams sekwachen Alkulien (Matriumbicarbonet), underseits als Amin in verdünnter, währiger Halanture kier Ballich ist.

8,5-Dishlor-4,4'-dioxy-8'-amino-areenobensol, (OH)QH₂Q₁,A₂ = A₂, Q₂H₂(MH₂)(OH).

En molekularen Gemenge aus 8,5-Diehler-4-exyphenylarginezyd und 8-Amine-4-exy-phenylarginezyd wird mit Reisinnhydrosulitt redusiari. Das Produkt bildet ein lebbaft galbes Pulver, unlösilch in Wasser, kinz lösilch in verdünntez, währiger Salmäure, in Reisonlange sowie in Sodalbung; en läst sich furner in Mathyl- und Asthylalkohol, Assten und besondere leicht in Asther [D.R.P., 251 104, O. 12, II, III, 1414].

II. Die sekundären Arsinverbindungen.

1. Sekundāre Areine.

In dieser Reihe ist bisher einzig und allein beschrieben das Diphenylarsin, (C.H.). AsH.

He entstaht analog dem Phenylarein durch Reduktion der Diphenylareinskure mit amalgamiertem Zink und Salaskure und bildet ein farbloses Oel, das unter 25 mm Druck bei 174° siedet. He ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Asther; an der Luft wird es fast augenblicklich zu Diphenylareinoxyd und Diphenylareinskure enydiert. Mit Brom in Asther entstaht Diphenylareintribromid, (C₂H₂)₂AsHr₂, mit Jod Diphenylareinjodid, (C₂H₂)₂AaJ [Dehn, Wilcox, Am. 25, 45]. Ueber die Zersetzung des Diphenylareins durch Hitze vgl. Dehn, Am. 40, 119.

2. Sakundare Halogenarsine.

Diese Körperklasse ist wichtig, weil sie im allgemeinen das Auggangsmatsrial für die Bereitung der anderen sekundüren Arsinverbindungen darstallt. — Sieht man von speziallen Bildungsweisen ab, so
fihren swei Wege zu den sekundüren Halogenarschen. Entweder man
geht von den primären Chlorarsinen aus und behandelt sie mit
Quecksilberdiaryl, wobei die Bildung der sekundüren Verbindung im
wesentlichen nach der Gielehung erfolgt:

 $2RA_{B}Ol_{a} + Hg(R')_{a} = 2RR'A_{B}Ol_{a} + HgOl_{a}$

Oder man lagert en die tertiären Arsine Halogen an und erhitut die entstandenen Arsindihalogenide baw. unterwirft sie einer geeigneten Destilletion; sie spelten sieh dann in sekundäre Halogenersine und Halogenkohlenwagserstoff:

$$R_a A = OI_a \rightarrow R_a A = OI + ROL$$

Durch Hinwirkung von Alkali gehen die sekundären Halogenarsine in die entsprechenden Oxyde über, aus denen sie umgekahrt durch Hinwirkung stacker Halogenwasserstoffskuren erhalten werden krinnen.

Methyl-phenyl-bromarsin, (CH₀)CH₁. AsBr, wird and Dimethylphenylarsin-dibromid fel 180° minlion:

(OH_)_CLH_, Ashr + (OH_)CLH_, Ashr + OH, Br

[Winmill, Sec. 161, 728]. Parblem Plinnighals from Sd. 2504.

Acthylphonyl-ohldrarsin, (C.H.)C.H., Astl., entstaht chenco and Distingliphonyl-archidehlorid hel 160—180°. Furbless Estudgicalt, die hel 940° unter Marselmung siedet [Sec. 161, 730—721]. Acthylphenyl-bromarsin, (C.H.)C.H.Ashr. Darshibung ans Disthylphenyl-arsin-dibromid bei 900° im Kohlenskursskom. Fast farbless Finsigheit, die eich bei Destillation unter Akmesphärendruck ausseint [Soc. 101, 720].

Diphenylchlorarain, (C₂H₂)₂AsCl, wurde snerst als Nebsuprodukt bei der Gewinnung des Phenylchlorareins aus Quecksilberdiphenyl und Arsentrichlorid beobachtet [La Coste, Michaelis, A. 201, 215]. Zur Darstellung 1856 man Quecksilberdiphenyl auf Phenylchlorarein in der Siedshitze einwirken:

$$2C_0H_0A_0C_0 + Hg(C_0H_0)_0 \Rightarrow 2(C_0H_0)_0A_0C_1 + Hg(C_0.$$

Um die Bildung von Triphenylarsin möglichet zu vermeiden, verwendet man einen starken Ueberschuß von Phenylchlorzrain und erhitet nur kurze Zeit (5-10 Minuten). Man gießt dann vom Rückstande ab, wäscht mit Arsentrichlorid nach und fraktionisrk. Das Diphenylchlorzrain geht oberhalb 800° über [La Coste, Michaelis, A. 201; 219; M., Link, A. 207, 195; M., A. 221, 141]. Auch aus Triphenylarsin diehlorid kann Diphenylchlorzrain durch fraktionierte Destillation unter 18-14 mm Druck erhalten werden (neben Chlorbenzol):

$$(O_aH_a)_aA_aO_a \rightarrow (O_aH_a)_aA_aO_a + O_aH_a.O.$$

[M., A. 331, 143; vgl. such Frans. P. 440128, Rep. Chem. 1912, 515]. Endlich enisteht es aus dem enisprechenden Oxyd (s. d.) mittels Selssture [M., A. 331, 143 und 148].

Das Diphenylchlorurein bildet eine an der Luft nicht rauchende, hellgelbe, ölertige Flüssigkeit vom spen. Gew. 1,48281 bei 15°. He siedet unter Atmosphärendruck bei 888°, bei 280° unter 18—14 mm Druck. In Wasser ist es unlöslich und wird davon in keiner Weise veründert. He löst sich leicht in Alkohol, Aether, Bensol. Mit Ohlor und Brom liefert es feste Additionsprodukte, konsentrierte Selpetersture oxydiert bei längsrem Kochen zu Diphenylarunsture.

Diphenyl-bromarsin, (C₂H₂)_Aaftr, wurde aus Diphenylarsinoxyd durch Echinen mit reschender Bromwassenstoffsture in Robr echalism; gelbe Sige Finnighnit, die bei 888° sieles, aber auch im Kohlmaturentrom zieht völlig umerseint destillierher int [La Costa, Michaelis, A. 201, 200].

Diphenyl-jodarsin, (C.H.), Asj, sin dunkshvits Cel, warde durch Einwirkung von Jod auf Diphenylanda schalten [Delta, Wilson, Am. 85, 48].

Dinitro-diphenyl-shlorarsin, (RO₂, C₂H₂), AsOl. Man behandali Tetranitro-tetraphenyl-diarsin, (RO₂, C₂H₂), As-As(C₂H₂, RO₂), in Benedesspection wit Chler his sur Lösing. In resident Dinitro-diphenyl-arsintrishlorid, (RO₂, C₂H₂), AsOl₂, dess durch Schlösich wit überschläufgem Ausgangsmetzell in Monochlorid übergeht. Man filtziert und verdunstet, wobel des Chlorarin in sokwach gelblichen Rädelehen erhalten wird. Dieselben schmelzen bei 112°, sind leicht lösich in Bensol, Chloraforin towie in Albalian (nicht in Aussoniah). Durch Koehun mit Wasser liefert die Substans des enteprechende Hydroxyd,

Dinitro-diphenyl-bromarsin, (NO₂, C₂H₂), AnBr, entrisht villig arming der Chlorentindeng und bildet durcheichtige wasserhelle Hillitchen vom Sm. 98°.

4,4'-Dimethoxy-diphenyl-chlorersin, Di-p-anisyl-chlorersin.

(OH_O,O,H_)_AsOL

Man behandelt des entspreshende Arstnoryd (s. d.) mit kommenteierter Salseilere. Derch Umbristallisieren aus Aether erhält man lange, dinne, schwack gelb gefitzbie Hadeln, die in Asther sehr leicht, eiwas sehwerer in Allmhol Reitek sind und bei 79—80° sehmelsen [M., Weits, B. 20, 50].

Diphenyl-jodarsin-4,4-diearbonshure, Dibensarsinjodur,

(OO,H.Q.H.), AsJ.

Man erhitsi Dibanuarainulure mit komenicieriar Jodwassentoffsture und roten Phosphor. Des gehildste gelbishweiße Pulver wird abilitrieri, getrocknet und in Asther gelöst. Beim Verdunsten hinterbieße das Produkt als undeutlich kristalliziehe Mann. In ist leicht löstich in Alkohol, Asther, Chloroform; Wasser sersets beim Kochen unter Bildung von Jodwasserstoff. Der Sun liegt oberhalb 280° [La Conto, A. 208, 24].

Phonyl-4-methylphonyl-chlorarsin,

.DeA<

Man erhält die Substans analog dem Diphenyl-chlorarein durch Einwickung von Queckellber-di-p-tolyl auf Phenylshlorarein in der Siedeldien. Man gießt vom Rückstende (HgCL) ab und verseist mit Petroläther, wobel eich durkle, Siige, später fest werdende Produkte abscheiden. Ans dem Filient verjagt man den Petroläther und fraktioniert dem im Kohlensflerentenn. His 800° geht Phenylshlorareit über; die weitere Destillation erfolgt dem im Vakuum, wobel das Reskilonsprodukt zwischen 215 und 237° (20 mm Druck) übergeht. Es wird durch Rektifikation gereinigt und bildet dem eine wasserkiere, ölige Filienigknit, die en der Luft nicht mostet und gegen Wasser beständig ist. Unter Aimosphikendruck dürfte der Siedepunkt bei et. 247° liegen; übrigens siedet die Substans nicht einmal im Infererdination Rusm konstian [215—237° bei 20 mm, 215—240° bei 30 mm]. Sie neigt nimiteh in der Hine, ebenso wie undere Discyl-chlorareine, zur Zerzetzung in territures Arein und primäres Chlorarein;

2B, AuCl = B, Au + BÁuCl,

[M., A. Mil. 1961.

4,4 Dimethyl-diphenyl-ohlorarein, Di-p-tolyl-ohlorarein, (CH,.CH),AsCl.

Die Substans enisteht (neben Tritolyi-eisin) durch Miswirkung von Queeksilber-di-p-tolyi auf stark überschüstiges p-Tolyichlorersin, (CH_a, C_aH_a)AsCl_a, in der Siedekliss. Beim Fraktionieren geht der Körper eisen swischen 280° und 260° über; der Siedepunkt dürfte eisen bei 240—241° liegen, ist aber auch feler nicht konstant wegen der bei der vorstehenden Substans erwähnten Spaltung [La Coste, A. 268, 16]. Ditplyichlorersin kunn farner aus dem Tritolyl-arsindichlorid erhalten werden, wenn man dieses im inflyerdämmten Ramm deskilliert:

 $(OH_a\cdot O_aH_a)_a\Delta aOI_a \ \rightarrow \ (OH_a\cdot O_aH_a)_a\Delta aOI \ + \ OH_a\cdot O_aH_aOI.$

Am dem Destillat scheidet sich das Chloratein in Kristhilen ab, die nach dem Abgressen und Umkristellisieren am Alkohol bei 45° schnielsen [M., A. 981, 180].

Sekundāre Arsinoxyde und -hydroxyde,

Man solite erwarten, daß die sekundären Halogenareine durch Einwirkung von Alkali in die entsprechenden Hydroxyde übergehen:

$$R_a \Delta s Ol + NaOH \Rightarrow R_a \Delta s (OH) + NaOL$$

Diese "dierylersinigen Sauren" sind sber nur in seltenen Fällen erhalten wurden, dann nämlich, wenn im Bensolkern gleichneitig sterk negative Substituenten (NO₂, OOOH) vorhanden sind. Meist entsteht stett des Hydroxyds das Oxyd von der Formel R₂As—O—AsR₃, und die sugahörige "dierylersinige Säure" kann nicht im freien Zustande, sondern nur in Form ihrer Beter R₂As—OH' isoliert werden. — Durch sterke Halogenwasserstoffsturen werden die sekundären Arsinoxyde und -hydroxyde in die entsprechenden Halogensreine zurückverwandelt.

Diphenylarsinoxyd, [(C,H,),As],O.

<u>Natzinmkuzhones wirkt auf Diphenylchlorarain nicht ein, auch wäßrige</u> Kali- oder Natronlangs reagiers nur schwer. Die Umwandlung in das Oxyd gehi aber glati von statten, wenn man des Chloritr in Alkohol lüst und in der Hitze so lange alkoholische Kalilange sufügt, his die Reaktion alkalisch bleibt. Man filtriert vom Chlorkalium ab, verdunstes den Alkohol und wischt den Bückstand alkalifrei. So dargestellis, bildet das Oxyd eine smorphe, weiße Masse. Aus heißem Asther kann es in warsenfürmigen Kristallen erhalten werden, die bei 91—92° schmelsen [La Coste, Michaelis, A. 201, 229]. Hins direkte Synthese des Diphenylarsinoxyds beobachteten Sachs und Kantorowice [B. 41, 9768] bel kurser 1) Hinwirkung von erseniger Store auf <u>Phenylmagnesiumbromid in Asther; den Schmelspunkt geben diese Autoren</u> zu 90-91° an. Bemerkenswert ist das Verhalten des Diphenylareinoxyds gegen Reduktionemittel. Erhitet men es in alkoholischer Lösung mis phosphoriger Sture, so wird as sum Tetraphenyl-diarsin (Phonylkakodyl):

 $(O_0H_4)_2A_5$ — $A_5(O_0H_4)_2$,

redusiart [M., Schulte, B. 15, 1964].

Diphenylarsinigsture-phonylester, Phonoxyl-diphenylarsin, (Q,H₂)₂As(O,Q,H₂). Wird am Diphenylahkonnin und Phonohatrium in Xylol urhalten. Furbless Fittedginis, enstart nicht im His-Kochenlegenisch. D. 1,8118 bei 11°, 8d. 280–281° unter 15 mm Druck. Kochendes Wasser spaliet den Heter in Phonol und Diphenylandpoxyd [M., A. 281, 148].

Dinitro-diphenyl-ersinhydroxyd, Dinitro-diphenyl-ersinige Sture, (NO, C,H,), As. OH. Man behandelt das Chlomasin mit Alkali, beim Anninem scheiden sich weiße Flecken den Hydroxyds son. Am Alkahol kristallisiert es in verfisten Midelshen, die bei 149° unter Braunftrbung schmelten. Bemerkens-

^{. 9} Bei Engurer Digwillen enistend Triphenylamin.

wert ist, daß die Substans bei druiständigem Ericiteen auf 110° nicht an Gewicht

verifert [M., A. 201, 145].

His Dinitro-diphenylarsinhydroxyd ist each im D.R.P. 254845 erwikni. Its sell durch gelinde Reduktion einer Dinitro-diphenylarsinelare (welcher wird nicht genegt; viellsicht ist die 4,4'-Dinitro-diphenylarsinelare, a. d., des D.R.P. 950984 gemeint) mit Hilfe von Jodynsensutoff in Heaniglöung emistehen. Verpufft beim Hritisen, ist unlöuteh in Wasser, Alkohol und Boda, löutich in Riesenig, sowie in Kairunlange mit gulber Furba.

Dimethoxy-diphenylarsinoxyd, Di-p-anisylarsinoxyd, [(CH₂O, C₄H₂), As. LO.

Man exhibit Trianisylarsin mit Jodvansentoffkure, wobsi nach der Gleichung: $(CH_{\bullet}O.C_{\bullet}H_{\bullet})_{\bullet}As + HJ = (CH_{\bullet}O.C_{\bullet}H_{\bullet})_{\bullet}AsJ + CH_{\bullet}O.C_{\bullet}H_{\bullet}$

Disninyijodanska als rotes Oel neben Anisol enistaht. In wird hisman mit Matronlange überskiigt, erwänni, his die rote Farbe vennehwunden ist und achließisch mit Bennol extraktiert. Beim Abdunstan des leisteren hinterbieße neben Anisol fastes Dianinylanskanyd, das sur Beinigung aus Alkohol oder Bennol underistellisiert wird. Sun. 180° [M., Woite, B. 20, 50].

Diphenylarsinhydroxyd-4,4'-diserbonskurs, Dibensersinige Skurs, (OOH.O,H,),ås.OH, wird als weißer, kristellinischer Hiedersching erbelten, wenn man Dibensersinjodür in Soda löst und mit Salmaure fällt. Die Sebstem ist sokwer löstisk in Wasser und verdünnten Mineralskuren, siemlich leicht in Alkahol.

Des Calciumeals,

$$A = \langle OH^{(0.14,00.0),0a} + 9H_0,$$

entsiski dunik Kochen der Mare mit Calelunkarhomat und Wasser und Fillen des Filizate mit Alkohol; weiser, pulvziger Medezschlag [La Conte, A. 208, 25].

Phenyl-4-Methylphenylarsinoxyd, Phenyl-p-tolylarsinoxyd, [QH_(OH, QH_)As.].

Dursiellung am dem Chlorenzin mittele alkoholischer Kalilange. Sympariige, etwas gelb gelürbin Filmigknit, die auch mach längerer Zeit nicht erstaurte [Michaelis, A, Sti., 156].

Man kecht das Chlorarein Engere Zeit mit überschüniger, alkoholischer Kallunge, fürfest vom Chlorkalium ab und latiet Kahlenskure ein. Hun wird vom ausgeschiedenen Kallunkurbonat getreunt, der Alkohol verjagt und der Rückstend in Asther gelöst. Beim Verdausten erhält man das Oxyd in feinen, farblosen, seidegänzenden Hadeln, die bei 28° sehmelsen und bei stärkerem Erhälten: Tritolykenin geben (La Coate, A. 208, 19).

4. Sekundāre Arahmonogulfide.

Den sekundken Arsinonyden enisprechen in ihrer Zusemmenseisung die sekundkren Arsinmonosulfide, R.As—S—AsR.

Diphenylersinsulfid, [(C,H_e),As.],S, wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alköholische Lösung von Diphenylersinoxyd

als sunfichet harviger, bald kristallinisch werdender Niederschlag erhalten. Durch Umkristallisieren aus Alkohol resultieren welfe, seideglänzende Nädelchen vom Sm. 67°. Das Sulfid ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Bernol, Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, Aether, Riseung; in Alkalien und einfachen Schwefelalkalien ist es nicht löslich. Durch konzentzierte Saksature geht es schon in der Källe unter Entwicklung von Schwefelwassersioff in Diphenylchlorarsin über [Michaelis, A. 231, 145].

Dinitro-diphenylarsin-monosulfid.

estatahi beim Kochen von wenig in Bensol gelöstem Schwefel mit so viel überschliedgem Tetranitro-tetraphenyl-diarsin,

daß auch meh längeren Kochen noch etwas davon ungelöst bleibt. Man flöriert beiß und verseist mit Alkohol. Beim Britalien scheidet eich das Sulfd dann in kleinen, gelben, in Warzen gruppierten Hidelchen ab, die bei 186° schmeben [M., A. 861. 1461.

Diamino-diphenylarsin-monosulfid,

Behandelt man eine stack sammeniakaliente Lütting von Dinitro-diphenylarsinsbure (s. d.), (SO₂, O₂H₂), AsO. OH, mit Bekwafelwassentoff, an wird einemelie die Mitrogruppe sur Audnogruppe redmaket, anderseits die der Azzinsbure entsprechende Bulfarsinsbure (haw. deren Ammontele) gebildet. Sünert men jetet vorsichtig mit verdünnter Saksture en, so serseits sich die Bulfarsinsbure mach der Gleichung:

$$S(RH_1, C_1H_1)_1A=0$$
, $BH = [(RH_1, C_1H_1)_1A=]_1B + H_1B + B_1$.

He enimiate also Diamino-diphenylarsinsulfid, das sich als Base in der salmauren Filosigkeit löst und darum nach dem Abflitzieren vom Schwefel durch Ammoniak als weißer, voluminöster Riederschlag gefüllt wird. Rach dem Trocknen stellt es ein weißer, amerphes Palver vom San. 110° dur. Mit Staren hildet es in Wasser löstische Salm. Verdanstet men die Lösung in verdümter Schwefelstere im Valenmensikknise, so scheidet eich das Sulfa t:

in seimesveißen, blättigen Kristallen aus [M., A. 201, 146]. Discotsmino-diphenylarsinmonosulfid,

entriekt une der versiehend beschriebenen Andnoverbindung durch Auflösen in Heigskurenhydrid und Fallen mit Wesser. Florken, Sin. masskarf 175°, unlöslich in Asther, leistig löslich in Alkobel [M., A. 881, 148].

Phonyl-4-Mothylphonylarsinsulfid,

stellt wie das Oxyd selbst ein diebts, wicht einterrendes Oel dar [M., A. 221, 157].

5. Sekundare Arsintrihalogenide, -oxyhalogenide und deren Inter.

Die sekundären Chloramine vermögen Halogen ansulagern und gehen dabei in die Trihalogenide R.AsCiHig, über. Die diesen entsprechenden Oxyhalogenide R.As(OH)Hig, sind als solche nur in der anhydrischen Form:

BASHE O

bekannt; wohl aber kann man esterartige Abkömmlinge der einfachen (monomolakularen) Oxyhalogenide erhalten, indem man an die Mater der "diszylarninigen Shuren" Halogen anlagers:

$$(0_{\rm e}H_{\rm e})_{\rm e}A_{\rm e} + Hig_{\rm e} = (0_{\rm e}H_{\rm e})_{\rm e}A_{\rm e}Hig_{\rm e}.$$

$$B.0'$$

Diphenylahlorumin sinwirken. He resultiers eine gelblich harte Masse, die nach öfterem Durchkneten und Verdrängung des überschünigen Chlore ein hellgebes, an der Luft sterk renchendes Pulver bildet. Durch Umkristellisieren aus Benzol erhält man die Substanz in ziemlich großen, farblosen Tafeln vom Sm. 174° [La Coste, Michaelis, A. 201, 222]. Diphenylaminiziehlerid entsteht auch aus Tetraphenyldiarzin (s. d.) durch Minwirkung von Chlor [M., Schulte, B. 15, 1965]. Mit Wasser liefert des Trichlorid Diphenylarzinskure und Salaiture. Erhältet man es verziehtig im Kohlenskurestrom, so wird unter Rückbildung von Diphenylchlorarein Chlor abgespalten; erhäust man dagegen im Bombenrohr auf etwa 200°, so teitt Spaltung ein in Chlorbensol und Monophenylchlorarein;

 $(0,H_a)_a A = 0 H_a A = 0 H_a C H_$

Diphenylareinehlorobromid, (C_pH_e)_pAsOl. Be₂, wird erialism, indum man mit treekunen Bromdenyf behadese Kohlensture unter Ansachlaß der Laftfeischligkeit auf des Diphenylchlorarein einwirken H.St. Ist Stätigung eingetreten, was man an der Farbe des Ranktionsproduktes eriemmen kann, so verdrängt man den Ueberschuß von Brom durch Kohlensture. Die Subsissus stellt eine fielschrot gufürbin, an der Luft schwach muchande Masse dary scheint eine in Bennel oder Asther zur unter tellweiser Zenninning zu lösen. Mit Wasser entsteht Diphenylandsstam neben Chlor- und Bromwessenioffeliere,

Diphonylarsintribromid, (Q.H.), AsBr., wurde durch Einwickung Etherischer Brumblung unf Diphonylanda erhalten. Goldgelbe Flatien, die bei 180° erweisten und bei 180° schmelsen. Die Substans graff die Haut sehr stock en [Dehn, Wilson, Am. 25, 47].

Diphenylarsinoxychlorid, [G,H,AsCl.].O. Man behandali Diphenylarsinoxyd mii trodumen Chior. Dan Realtionsprodukt ist ein weißes Pulver von Sm. 117. Es ist reichtich Reich in beißen Bennel, 1888 sich aber son der Lösing wicht in Kristallen erhalten. Wasser führt es in Diphenylarsinstere und Salasiume über [La Coute, M., A. 201, 220].

Phonylester des Diphonylersin-oxychloride, Phonoxyl-di-

phenylars in chlorid, (C.H.),As(O.C.H.)(I., sehsidet sich in fainen, verähiten Madeln ab, wenn man eine Lösung des Diphenylarskrigstere-phonylastens in Petroltiber mit Ohlor behandelt. Man wischt mit Petrolither mach und trocknet im Vakuumsmikkuster neben Phosphorpenionyd. Der Kürper sehmilet bei 191—192° und sensetzt eich an der Luft sowie durch Berthrung mit Wasser sehnell in Diphenylaudneture, Phenol und Schutture [M., A. 201, 144].

Phenylester des Diphenylersin-oxybromids, Phenoxyl-diphenylersin bromid, (C.H.),As(O.C.H.)Br., Entsieht sonlog der Chlorverichdung. Gelbrote Kristalle, die bei 100° sekmelsen und leicht unter Ansichung von Feuchtigleit in Diphenyleminskurs und Phenol übergeben [M., A. 201, 145].

Phonyl-4-Methylphonylarsinoxychlorid,

$$[OH,OH]$$
 > AAA] 0.

Darsiallung durch Anlagera von Ohlor an Phenyl-p-Tolylarsinoxyd. Weife, fleberförmig augusrönsin Kristallundelshen [M., A. 881, 187].

4,4-Dimethyl-diphenyl-areintrichlorid,

wird als sekwach gelbgeffichte, pulverige, leicht zummmenbackende Masse erhalten, wenn man Di-p-inlylehlersrein unter Durchkneten mit einem Glamtab mit trockmen. Chlor behandelt. Die Subsinus gibt bei tropfenweißen. Zumin von Wasser unter Entwicklung von Salasture musichet ein diekes Oel, das vielleicht ein Oxychlorid derstallt. Bei weitenen Wassermants ersterrt demelbe zu einer weißen, kristellinischen Masse von Di-p-tolylandingure [La Coste, A. 208, 20].

6. Sekundare Arsingauren.

a) Mit Kohlenwasserstoffresten.

Erwirms man die sekundiren Aminiriahloride, -azyahloride sowie deren Reier mit Wasser oder auch mit Alkalien, so gahen eie in die sekundiren Arsinshuren über:

$$B_aAaOl_a+9H_aO=B_aAaO$$
, $OH+8HOL$

Statt vom fertigen Trichlorid auszugehen, kann man die Bildung desselben aus dem Chlorarein und seine Zersetzung durch Wasser in eine Operation verschmelsen, indem man das Chlorarein bei Gegenwart von Wasser mit Chlor behandelt:

$$B_{a}A_{a}OI + 8H_{a}O + OI_{a} = B_{a}A_{a}O \cdot OH + 8HOI$$

Die sekundkren Arsinskuren sind wehleherskterisierte, gut kristellisierende Körper. Als Skuren sind sie einbasisch; ihre Salze mit Alkalien und Erdelkelien sind leicht löstich in Wasser, meist auch in Alkohol; weniger löstich sind die Salze mit Schwermetellen. Auch mit 1 Mol Mineralskure vermögen sich die sakundkren Arsinskuren su verstuigen; sie seigen also wie die Kakodylekure, der sie ja in ihrem Bau entsprechen, ein amphotores Verhalten.

Diphenylarsinsture, (O.H.).AsO.OH.

Diphenylaminisichlorid wird mit Wasser erhitet; beim Hirkulten scheidet sich die Saure in feinen Nadeln aus [Michaelis, R. 9, 1569]. Bequemer übergleßt men Diphenylchlorarain (20 g) mit Wasser (100 g) und leitet bei 60-70° Chlor ein bis sur völligen Lösung des Chloragina; hisrauf wird auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und der Rückstand mit kultem Wasser aufgenommen. He grellt dabel zu einer voluminbern, schnesweißen Kristallmasse von Diphenylars insture auf [M., A. 891, 150]. Nach Dehn und Wilcox [Am. 35, 48] kaan man sogar die Isolierung und Reindarstallung des Diphenylchlorarsins umgehen. Zu diesem Ende erhitst man ein Gemisch eus Arsentrichlorid und der dimolekularen Menge Triphenylarein im Rohr 80 Stunden auf 220° das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegowen und mit Chlor qualitiert. Nach dem Flitzieren kocht man mit überschüngiger Magnesiamischung; debei werden Arsenskure und Monophenylarsinskure gefüllt, während Diphenylarsinsäure in Lösung bleibt und aus dem Filtrat durch Anakasza abgeschieden wird. Die Ausbeute beträgt über 40% der Theorie.

Diphanylarshature kristallisiart ans Wasser in weißen Nadeln, aus Alkohol, indem sie leicht löslich ist, in kurzen, sich meist durchkreussenden Priamen. 100 Telle Wasser lösen bei 27°: 0,28 Telle, 100 Telle Alkohol bei 22°: 11,8 Telle, bei 55°: 57,7 Telle der Blure [Dehn, Mas Grath, C. 06, I, 1601]. Das spezifische Gewicht beträgt 1,545 [Behröder, B. 12, 564]. In Asther und Bensol ist die Diphanylarsinsture auch beim Kochen kaum löslich; von Alkalien wird sie leicht aufgenommen. Der Schwelspunkt liegt bei 174° [Dehn, Mas Grath geben 164° an, los. sit.]. Eine Anbydridbildung findet anch beim Erhinen auf 190—200° nicht statt. Gegen chamische Agentien ist die Säure sehr beständig [La Ooste, Michaelis, A. 201, 281]. Nach Versuchen von Schulz [B. 12, 21] wirkt Diphenylarsinsture und ihre löslichen Salze schon in sehr geringer Mange giftig.

Salue der Diphemylageinshure.

Das Mitrat der Diphenylarsinskure, (C.H.), AsO(O.RO.), omisieht durch pertionenweisen Eintengen der Stare (5 g) in ein kultes Gemisch von remehender Salpstantinte (10 g) und kunsentierter Salvenfahre (15 g). Man gielt auf Bis, liet die unsgeschiedene weiße Kristallmann in Hausig und verdunstet über Kall. Das Mitrat wird so in feinen weißen Midelehen erhalten, die bid 195° sekmalisen und beim Kochen mit Wasser in Diphenylarsipalure und verdinnte Salpsianskure gespalten werden. Aus stärkeum Salpsianskure Mit nich jedoch das Mitrat unverändert underställisieren [M., A. 221, 151].

Diphonylarsinsaures Habrium, (U.H.),AsO. ORs, weißer, höckeb hygnoskopisches Palver, wird durch Resignificieur von Diphonylarsinstere inti Estromlange und Einfempfen erhalten [La Costa, M., A. 201, 202].

Bariumeale, [C.H.], \$40.0], Ba. Man liet die Stare in Barytwame, fillt den Barytüberschuß mit Kohlenstere und dampft des Fillrat ein. Der Rüchstad wird in Allmhol gelöst; beim Verduneten kinterbleibt des Bals als weiße, etwas schmierige Masse [loc. cli., S. 988].

Kupforsalas, a) Meutrales Sala, [(C,H₂),AsO.O],Ou, wird als hell-blauer Hiederschieg erhalten durch Vermischen einer Lösung von diphenylantinaurem Hairlum mit einer möglichet nautralen Lösung von Kupformiliai, b) Basisches Sala, [(C,H₂),AsO.O],Ou+Ou(OH), bew. (O,H₂),AsO.OOu(OH), entsiskt durch Verseten von diphenylantinaurem Hairlum mit zicht völlig nautraler Expformitatioung und nachfolgendes Routralisieren mit Hairculauge [loc. oli., S. 984].

Bleisals, [(Q,H_e),AsO.O]_ePb, entstakt beim Venstaes, von diphanylarshanness Nairlum mit HistoriatiSeung als welfer, voluminüser Historiahlag. Arbeitet man in der Siedektine, so seheldet sich das Sals in klainen, seldegitnaanden, wasserfreien Kristallnadeln aus [los. cik].

Silbersals, (G,H_s),AsO.OAg, welfer Historiang, leick likith in Ammoniak sowie in Salpetersture, wird durch Fillen einer mit Ammoniak neutralisierten Lüsung von Diphenylandnelure mit Silbersiisen erbalten [M., B. 9, 1869].

Homologe sekundare Arsinsauren

Phonyl-4-Mothylphonyl-arsina&uro,

Die Darziellung aus dem Phenyl-p-tolyl-oklorumin mittele Ohler und Wasser verläuft analog der Bereitung der Diphenylausinstare. Mur maß man, um ein kristellisiertes Produkt zu erinitun, gans reines Chlorumin verwenden. Selbes dasm scheidet sich die Stare aufung leicht blig aus, die fainen Tröpfolsen geben jedoch in einigen Tagen in ein büscheliges Aggregat von verfüsten weißen Radelehm über, die sich leicht aus heißem Wasser umkristellisieren lausen; Sm. 158—160°. Leicht löstich in Alkohol, millig leicht in heißem Wasser und Bensul, wenig löstich in kultum Wasser und Asther; die Verbindung löst sich auch leicht in kunsentrierter Sulpeterskure. Des Bilbereals fälls aus der mit Ammeriak neutralisierten Lösung der Stare durch Silbereitzet als weißer Riedenschlag aus und entspricht der Formel (O.H.)(O.H.)AsO. OAg [M., A. 261, 187].

4,4.Dimethyl-diphenylarsiasture,

Man nemeksi Di-p-tolyikerintziakarid (s. d.) mit Wasser. He enistekt sunfaksi ein diaksa Ool (das Oxychlorid?), das jedoch bei weiteren. Wassenstein zu einer weifen kistellinischen Masse, der Ditolyiarsinsians, anincri. Die filure kristellisiert zus Alkahol, indem sie leicht kistich ist, in kleinen kürnigen Kristellen, die bei 187° sehmelnen; in Wasser und in verdinnter Salasture sind sie nach in der Hitee nur sehr sehwer Kellich. — Das Nahrin un säls kristellisiert zus einer beiß kommuteierten wildrigen Lösung beim Abkühlen in feinen Ritdaln. Das Silbern als "(C.H.), Aso. O.g., entsisch als weißer Riederschieg beim Verneben der neutralen Lösung des Reichmanhen mit Silbernitrat (La Conte, A 208, 20).

Dibensylarminature, (O.H. CH.), AsO. OH.

Little man Natrium auf eine ätherische Lösung von Bensylchlorid und Americiohlorid einwirken, so entstehen unter geolgneten Bedingungen nebensinander Tribensylarsin, Tribensylarsinehlorid und Dibensylarsinerichlorid, des leistere nach der Gleichung:

 $2C_1H_2OH_2OH_3OH_3+Ne_1=(C_1H_2OH_3)_2A_2OH_3+2NeOL$

Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich Dibensylarsinsäure in folgender Weise isolieren. Man filiriert und sieht den Rückstand noch mehrinch mit wasserfreiem Aether aus. Die Etherischen Aussige werden vereinigt und der Aether verjegt. Die hinterbleibende, gestirbte Masse übergießt man mit Alknhol; hierbei verwandelt sieh das Dibensylareintrichlorid in Oxychlorid, welch leizteres eich sum Teil, susammen mit dem Tribensylarsin, ausscheidet. Zur Trennung beider Körper kristallisiert men ens Alkohol unter Zuseiz von elkoholischem Ammoniak um; in der Kälte scheidet sieh das Arsin fast vollständig aus, wilhrend Dibensylersinskure, durch die Wirkung des Ammoniake ans dem Oxychlorid gehildet, als Ammoniuments in Lösung bleibt und durch Abdempfen und Aufnehmen mit währiger Selesture gewonnen wird. — Weiters Mengen der Store werden ans dem alkoholischen Filtret vom Tribensylarem und Dibensylaremaxychlorid erhalten, indem man den Alkohol abdestilliers und mit gewühnlichem Asther aufnimmt. He resultiers ein weißes Pulver, bestehend aus Tribenzylarsinoxychlorid und Dibensylersinoxychlorid. Man kocht es mit verdünnter Natronlange, wobel Dibenzylersinskure als Natrimaals in Lösung gehi, withrend das gielchfalls gebildets Tribensylersinoxyd in der erkaltoten alkalischen Fitzwigkeit kunn löulich ist; man filtriert und fällt schließlich aus dem Filtret die Dibensylarsinasure durch Neutralisisren mis Salesiare [Michaelis, Paetow, A. 288, 61 n. ff.]. — Man kann anah durch Erhitzen von Tribensylarein mis überschüssigem Bensylchlorid Dibensylarsintzichlorid gewinnen; dieses wird durch Zusate von gewöhnlichem Asther zum Resktionsprodukt in des Oxychlorid verwandelt, das sich ausscheidet und durch Behandeln mit Wasser in Dibensylarsingsure übergeführt wird [loc. cit. S. 82].

Die Dibensylarsinskure krisisilisiert aus Alkohol in weißen, stark lichtbrechenden, perimuitergiftnanden Blittichen, die bei 210° schmelsen; bei häherem Erhitsen tritt Zersetzung ein, wahrscheinlich nach der Gleichung:

 $2(0_0H_0H_0) + 0.00H_0H_0 + 2H_0 + 2H_0 + 0.0H_0H_0 + (0_0H_0H_0)_2$

In helfern Alkohol ist die Säure leishis lüslich, schwarer in kochendem Wesser, wenig in Asther, Bensol, Aceton. Durch Erhitzen mit konsentrierter Saksature wird sie volleitindig semetat, wobei Arsentrichlorid, Bensylchlorid und Tolnol entsiehen:

 $(C_0H_1OH_2)_2\Delta_0O.OH + 4HOL = C_0H_1OH_2OI + C_0H_3OH_2 + \Delta_0OI_2 + 2H_2O.$

Gegen Oxydationsmittel, wie konsentrierte Salpeterskure, Kaliumpermanganet in alkalischer Lösung, ist die Dibensylersinskure recht beständig, aber doch bei weitem nicht so fest wie ihre Muttersubstans, die Kakodylskure; denn bei langer Einwirkung wird sie zu Arsenskure und Bensoeskure oxydiert [M., Paetow, A. 238, 68—85].

Verbindungen der Dibensylersinsbure mit Mineralsburen.

Dibensylaminsture vereinigt sich, Shulish wie die Kakodylstare, mit einem Molekül einer einbackehen Stare en aubertigen Verbindungen. Diese leiten sich möglicherweise von dem Ortho-Hydret (O₂H₂GH₂)An(OH)₂ ab, indem ein Hydroxyl durch ein Halegenatum oder einem einwertigen Starerest ersets ist [los. cit., S. 88—90]:

(O.H.OH.).AsO.OH, HOt = (O.H.(OH.).As(OH).Ol, feine welfe Hadeln vom Sm. 188°, scheldet sich san einer beiß bereiteten Lösung der Dibemylarskeitere in mäßig verdänster Sakstare beim Erkulten ans; wenig beständig.

(C,H,CH,),åsO.OH, HBr = (C,H,OH,),ås(OH),Hr.
Dersiellung analog der Verbindung mit Sakstare; lange prismatische Kristelle, sehr aggestelleh und nicht gaas analysensin zu erialien.

(C,H,OH,),AsO.OH, HHO; = (C,H,CH,),As(OH),NO; faine, lange, esidegilimende Nadeln vom Sm. 198—199°, sekeidet sick beim Erkalten siner helß bereitsten Löung von Dibersylausinskure in Salpetensture [D. 1,9—1,9] am und ist etwas beständiger als die Verkindungen mit den Halogenwamerstoffskuren. Wasser bewirkt hydrolytische Spaliung in Salpetensture und Dibersylausinskure.

Salas der Dibensylagsinsaure [los, etc., 8. 87-86].

Die Alkaliene werden durch Rentraliebren der Sture mit Alkalien erhalten und sind Angers verfließlich.

Bariumsals, [(QH,QH,)AsO,OLBa+8H,O.

Man löst die Stare in Barytwater, führt den Uebeneimfi des Bariamhydroxyds in Karbonat über und verdinetet. Den Rösteiend sicht man mit Alkohol aus, der beim Verdineten das dibenytemineure Barium in großen, wilfen, infalförmigen Aggregaten hinterläßt. Die Sals entsicht auch durch Zosain von Chlorbarium zu einer kommunickeisen ammentaknischen Lösung der Stare als kristallinische Ausscheidung.

Calciumsals, [C.H.OH.LAsO, OlOs + 6H.O.

Darniallung analog dam Hartmannia kristalkistert aus Allmhol in blittirigen, stark verwachennen Kristallen,

Silbersalu, (C_iE_iCE_i)_iAsO.OAg, amorpher weißer, sehr liektsupfindlicher Mederschieg, enisteht durch Etmais von Milternitent en einer Löung von Dibmsylarsheiters oder dibmsylaninsparem Alfalt.

b) Bekundare Arsinsauren mit substituierien Kohlenwasserstoffresten.

Um zu diesen Verbindungen zu gelangen, kann men einmal von den fertigen, sekundären Arzinsturen mit Kohlenwasserstoffesten ausgeben und sie den allgemeinen synthetischen Methoden unterwerfen; derart sind namentlich nitzierte und earboxylierte Verbindungen von den alteren Antoren arhalten worden. Oder man bedient sich der direkten Synthese, mit deren Hilfe man insbesondere die Diamino-diarylarsin-

s Euren (s. d.) gewinnt. Diese lassen sich die zotieren und gesintten dadurch die Ausführung weiterer Synthesen. Die Verhältnisse liegen hier also gans ähnlich, wie bei den primären Arsinskuren, nur ist das Gebist viel weniger beerbeitet, well die sekundären Arsinverbindungen im Gegensatz zu den primären bisher noch keine praktische Verwendung gefunden haben.

e) Sekundere Arsineturen mit Mitto-grappen.

Dizitro-diphenylarsinsaure, (HO..C.H.)_AsO.OH.

Sins Lösung von Diphonylaminstone (sweekmäßig nicht mehr als 5 g) in einem Gemisch von 3 Tullen konsenteierter Salpetenstone und 5 Tullen konsenteierter Salpetenstone und 5 Tullen konsenteierter Sokwafeleiter wird auf ein kulter Wasserbad gebracht und leinteres langeam zum Sieden mittiel, ist dieser Punkt wreicht, so ist auch die Rischerung besodigt. Man Milt erkulten, ist dieser Punkt werlicht, so ist auch die Rischerung besodigt. Man Milt erkulten und gießt in die sekufische Monge Wasser ein, wobel sieh der größte Teil der Dinivostane sofert als gelbes Pulver absoheidet. Um den Best un gewinnen, maste man die Mutturlange mit Rateunlange schwach alkalisch, engt einzie als und füllt, nach dem Abflitzieren von den ausgemärkelenen anorganischen Salme, durch Salmiare. Die Ausbaute ist quantitativ. Eur Reinigung wird aus Misterig unterieblissiert; man erhält bei langeamer Abkühlung ein sossummenhingendes Aggregat kutzer dieter Primen von gelblicher Farbe, die dem monaktinen System angehören. Die Sulmians sekusist bei 250, bei höherer Tumperniur verpufft die ohne Fenerusebeitung [Michaelie, A. 201, 151; vgl. auch Franz. P. 440 188, Rep. Ohem. 1912, 518].

Distinctiphenyleminature ist nur spurenweise löslich in Wasser sowie Albahol, unbillich in Bessel, Chloroform, Asther; in heifenn Eisenig löst sie eich leicht, in halten sohwer. Von fürm Salzen sind die Alkali- und Erdulkalisalse leicht löslich. Des Buriumsals, [(#O₁.O₂H₂)_AsO.O]_Ba, kristellisiert in sehwach gelblichen Schüppchen. —

Dus Bilbernaln, (SO, C.H.), AsO, OAg, wird and der Lösung des Mairinnsaless durch Silbernium; als welfer Mederschlag gefüllt. Das Kupferseln hab die Zussennesselsung: (SO, C.H.), AsO, O, Oc(OH) [los. etc. B, 188].

4, 4. Dinitro-diphenylarsinskure, (RO, . C.H.) AsO. OH.

Iniziekt durch Muvickung von 4-Mikrophenylaminoxyd auf dissoliertes p-Mikroffin bei Gegenvart von Alkali:

NO₁.C.H.N: N.OH + NO₂.C.H.A.O = (NO₂.C.H.).A.O.OH + N.,
Diese Bildengsveise einer sekundüren Amindure entspricht der Deminiung
primärer Aminduren aus Dieseverbindungen und erseniger Bäure
[D.R.P. 980 984, C. 12, II, 886]. Die Substans ist von gelblicher Farbe, wesig lieHeh in Wasser und Alleshol; die währige Lösung ihrer Alkalisalse ist gelb geführt.

f) Sekundere Arsinsturen mit Amino-gruppen,

Eine glatte Reduktion nitrierter sekundürer Arsineforen zu den entsprechenden Aminosturen ist hisher noch nicht bewerkstelligt worden. Dagegen ist man auf dem Wege der direkten Synthese zu diesen Körpern gelangt. Wie nämlich in dem Abschnitt über die primären Arsinverbindungen näher ausgeführt, entschen beim Hrhitzen primärer Amine mit Arsensäure auf 170—200° primäre Amino-arylagsinsäuren:

 NH_a , $O_aH_a + AaO(OH)_a \Rightarrow NH_a$, $O_aH_aAaO(OH)_a + H_aO$.

Die "Arsenierung" bleibt jedoch nicht auf diesem Punkte stehen; ein Teil der entstandenen primären Areineäure resgiert mit einem neuen Molekul des Amins unter Bildung einer sekundären Verbindung:

$$NH_{a}$$
, $O_{a}H_{a}A_{b}O(OH)_{a} + O_{a}H_{a}NH_{a} = (NH_{a} \cdot O_{a}H_{a})_{a}A_{b}O \cdot OH + H_{a}O$.

Dementsprechend sind die sekundken Amino-dierylersinskeren als Nebenprodukte bei der Derstellung der primken Verbindungen aus Arsenskare
und dem entsprechenden Amin erhalten worden. Ueber den Prozeh der
Arsenierung ist a. a. O. 1) sehon des Nötige gesagt worden. Zur
Trennung der sekundkren Verbindung von der primken löst man im allgemeinen die rohe Arsinekure in der erforderlichen Menge Natronlange
und fällt mit Alkohol. Des Natziumsels des sekundkren Produktes
bleibt debei in der Mutterlauge. Man konsentziert diese stack und
fällt nochmals mit Alkohol, wodurch der Rest der primkren Verbindung
abgeschieden wird. Die Rudlauge enthält die sekundkre Aminakure.
Zu ihrer Gewinnung verjagt man den Alkohol und neutzeligiert mit
Mineralskure; das anegeschiedene Rohprodukt wird durch Umfällen, Umkristellisieren oder mit Hilfe eines kristellisierberen Salzes gereinigt
[Benda].

4-Aminophonyl-arsinessigsture,

Diese Substanz wurde durch Einwirkung von Chloressignfure auf 4-Aminophenylersinonyd bei Gegenwart von Alkali erhalten:

$$NH_{a} \cdot O_{a}H_{a}A_{a}O + OlOH_{a} \cdot OOON_{a} + 2 NaOH$$

= $NH_{a} \cdot O_{a}H_{a} - A_{a}O(ON_{a}) + NaOI + H_{a}O$.

Der Vorgang enispricht der Bildung der Methylereinsture aus Natriumsersenit und Jodmethyl und der Kakodylsture aus Methylereinunyd und Jodmethyl und stellt sich als eine Erweiterung der Meyersechen Reaktion (s. d.) der. Das Produkt wird sunlichst als Calciumsels isoliert und dieses dann durch Kochen mit Wasser und der berechnsten Menge Oxalsture serlegt. Die freie Säure kristellisiert aus verdümtem Alkohol bei langsamer Ansscheidung in kleinen Täfelchen, die scharf bei 162° untersterker Gaseniwicklung schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkalien, wäßrigen Minsrelsturen, Methylelkuhol, etwas weniger in Alkohol, Riesestigen Minsrelsturen, Methylelkuhol, etwas weniger in Alkohol, Riesestionen der primären Aminogruppe. Durch Bromwasser in schwach salsmurer Lösung wird sie in Tribromanilin und eine primäre Arshasture,

^{. 9} S. 74, 75. Bortholm, Rimiland der örgenlechin Arsenwichlichungen.

wahrscheinlich COOH.OH, AsO(OH), gespelten [Ehrlich, Beriheim, B. 48, 925].

4,4'-Diamino-diphenylarsinskure, (H.N.C.H.),AsO(OH).

Entstaht neben 4-Aminophenylaminakure bei der Artenierung des Andline: die Isolierung ist die in der Einleitung engegebene. Die Subsiens kristellisiert eus 50 jeiger Besignaure in verfilsten Nadeln von 6m. 282°; sie ist Malich in heißem, sehr sehwer in kaltem Wasser, leicht litelish in überschümigen Mineraleituren, kanstischen und kohlenseuren Alkalien, heißem Methyl- und Acthylalkohol, warmem Bisemig, unlöslich in Aether, Aeston, Bensol, Chloroform. Die mit Alkali neutralisierte wifirige Lösung gibt mit Ellbernitrat einen weißen, flockigen Niederschlag, der in Salpeterature und Ammoniak löslich ist. Beriumchlorid fälls nicht, auch mit Magneriamischung entstaht in der Hitze kein Niederschlag (Unterschied von der 4-Aminophenylaminature). In salmaurer Lösung wird die Diamino-diphanylamineaure durch Netzimmitrit glett diasotiert, und swar an beiden Aminogruppen; die so erhaltene Teknaoverbindung lift sich zu Azofarbetoffen kuppeln, zum Phenol verkochen usw. Beim Brhitzen mit Jodynaserstoffsbure liefert Diamino-diphenylaminsbure susschließlich para-Jodanilin, worses folgt, daß beide Aminogruppen in sere-Stalling sum Arsenskurerest stahen [Bends, B. 41, 2867].

Auch Pyman und Reynolds [Soc. 98, 1184] haben die Skure aus dam rohen Arsenierungsprodukt des Anilins isoliert, aber in anderer Weise als Benda. Sie digerierten die "rohe Arsinskure" mit soviel Nakronlauge, daß eine schwach alkalische Lösung enistend und filtrierten vom Rückwind ab. Dieser enthielt die sekundüre Arsinskure, die über das Barinmask gereinigt wurde. Der Schmelspunkt wird zu 248—2426 (unter Zerseisung) angegeben.

Das Bariumes lu kristallisiert aus Wasser in Prissen und entspricht der Fermel [(AH₁, C,H₁), &sO. O], Ba + 7 \(^{1}\)AH₂O. Das Natriumes la, (NH₂, C,H₃), &sO. ONs, bildet menckline Taftin mit 5—8 Melekülen Wasser und schnellet bei 83° in seinem Kristallwasser; biologische Wirkung des Heirinmenken; U. 18, I, 1169.

4,4'-Dinestamino-diphenylarsinskure (CH₀,00,RH.O₂H₀)₂AsO(OH). Man behandelt die währige Lörung des diamino-diphenylarsinsauren Hatriaus mit Emigeturmahydrid; es entstaht suntehet ein Histonehing, der alebeld unter Temperaturatelgering wieder in Lörung geht. Soheld keine diamitjerbare Substantiehr nachstweisen ist, füllt men des Reaktionsprodukt durch Salmiture und kristallisiert en som 20° julger Emigeture um. Man erhält ein weißes Kristallpalver vom Sm. 200—200°, oder bei Imagemer Kristalliention ans verdömster Lörung derbe, benstehentige Primmen vom Sm. 200° [Bends, B. 41, 2070]. Pyman und Beynolds [Soc. 25, 1185] haben die Substans durch direkte Einwickung von Heigektreunhydrid auf finte Diamino-diphenylarsinskure dargestallig beim Umkristallisieren aus Wesses erhielten sie resettenförmig grappierte Hadeln, die 3 Molarbie Kristallwamer ent-Halten und bei 275° schnologe.

Disselamino-diphenyluminature ist significh Rallah in heifigm, saler selewer lit-

lich in kulten Wasser; leicht lüstich in Sods, Ammoniak, verdünnter Lange, warmem Alkohol, Messaig, kunn lüstich in Assim und Asiber. Das Natriums als kristallisiert aus Wasser in prismatischen Hadeln, die 9 Moleküle Kristallwasser enthalten und in Alkohol isieht lüstich sind; es sehmilet bei en. 50° in seinem Kristallwasser. Unber die biologische Wirkung vgl. O. 16, I, 1163.

4,4-Diamino-8,8-dimethylphonyl-arsinsture,

Batatahi analog der 4,4-Diaminodiphenylarsinellure bed der Amenierung des o-Toluidies und wird in enteprechender Weise isoliert. Die Süure kristellisiert sas 85°/ciger Resigniure in kursen, schief abgeschnitismen Prissum vom im 948° [Bendu, B. 41, 2871]. Pyman und Beynolds [Bos. 98, 1181] baben für Produkt ans krahendem Wasser trakristellisiert und mikroakopische Radela schalten, die bei 947--248° unter Zemetsung schmolsen. Leicht lüslich in überschünigen Mineralaismen und Alkalien, fast unlöstich in kaltem, schwer lüslich in heißem Wasser, in Methylalkohol, Alkahol, Bissesig, in der Wärme leicht lüslich. Beim Erbitsem mit Jodwassentofisiere entsteht p-Jed-o-toknitie, H₂N. C.H₂(CH₂), wurden die Konstitution folgt. Das Hadriums als der Süure (EH₂. C.H₂)₂AsO. OHa + 7½H₂O, bildet Madeln, die bei 74--78° in ihrem Kristellwesser schmalum; sie verlieren bei 100° 5 Mole Wasser, des Rast bei 180°. Biologische Wirkung: C. 10, I, 1169.

4, 4. Discotsmine-8, 8. dimethylphenylersinshure,

HO. O.A. (.HO), H.O. HR. O.H.O]

Man behandelt Diamino-dinethylphenylarshafture entweder direkt [Pyman, Reynolds, Soc. 98, 1188] oder bei Gegenwart von Wasser und einem Molekill Maironlange mit Mangalurenhydrid [Bonda, B. 41, 2978]. Des Produkt kristallisiert ans 98% iger Kasigalure in abgeschrägten, diamentgikmenden Prissan, die bei 227° erweichen, aber unt bei 955° eich unter Anfanklumen ausstum [Bonda]. Pyman und Roynolds kristallisierten ans Wasser uns; ihr Priparat entitielt % Mole Wasser und schmels bei 948—944°. Die Löstichkultsverhältnisse entsprechen denen des niederen Homologen. Des Natriumsals, (C.H.O.RH.C.H.), Aso. ONa + 6 H.O. kristallisiert in Madela, die bei 106—107° in ihrem Kristallwasser schmelsen und in Allenhol sehr leicht Selich sind. Vgl. auch C. 10, I, 1162.

Mine Tetrabrom-diaminodiphenylarsinsture,

(HH₄, C₄H₄B₄)₄A₄O · OH,

and size Handborn-diamino diphenylarsins bure, (MH₁, O₂HHr₁)₂AsO. OH, beide mit noch unbekannter Stellung der Substituemien, hat Mishaelis erhelten [A. 201, 163]. Behandelt men nämlich die Dinitro-diphenylaminisme in sunsonla-kalischer Löung mit Behandeltwaserstoff, so werden die Elirograppen redenist, während gleichneitig Sahwefelung em Arsen einteliä. Das Produkt Mit sich isolieren und mit Bromwaser anydismen je nachdem die Tumpennier dabei niedziger oder höher ist, estatekt die Tetra brom verbindung (Schmalspunkt unsaharf 1879) oder die berätndigere Handborom verbindung. Leintere hildet, durch Umfüllen gereinigt, ein welfes Palver vom fich, 2879.

n) Sekundere Arsinskuren mit Hydrosyl-gruppen.

Wie schon erwähnt, lassen sich die Amino-distylarsinaturen in mineralesurer Lösung glatt dissotieren; beim Verkochen dieser Dissolösungen wird in normaler Reaktion die Diazogruppe durch die Hydroxylgruppe erseist unter Bildung von Oxy-diazylarsinskuren.

4,4'-Dioxy-diphenylarsins Lure, (HO.O.H.), AsO.OH.

Man dissotiert 4,4'-Diamino-diphenylarsinsture und verkocht durch Binlaiten von Wasserdampf. Zur Isolierung des Beaktionsprodukts sättigt man mit festem Kochenis und stumpft den Mineraleitureüberschuß durch Natriumacetat ab. Die ausgeschiedene Dioxyahure wird aus 50% iger Besignure umkristellisiert. Sie hildet dann dünne Platten mit riesiger Oberfitche vom Sm. 289°. Die Substans ist leicht löslich in Alkalien, heißem Alkohol und Bissesig, sehwer löslich in kaltem, etwas besser in kochendem Wasser, unlöslich in Asther, Bensol, Ligrein [Benda, B. 41, 2871].

4,4-Dioxy-8,8-dimethylphonyl-arsinsture,

Dazziallung analog der verbeschriebenen Verbindung durch Diesotisten von 4,4'-Diamino-8,2'-dimethylphasylarskasiure und nachfolgenden Verkoeben. Beim Re-kalien der flirieriem Lösung scheidet eich das Produkt infolge seiner geringeren Lös-lichkeit eine weiteren ab, so daß sich Zusein von Kocheals und Hairiumaostat er-übrigt. Hach dem Umkristallisieren aus 78'/siger Essigniure schmilist die Sture bei 947°; sie ist leicht löstich in Albalien und warmem Alkohol, siemlich leicht in heißem Einenig, sehr sehwer löstich seilest in siedendem Wasser, unlöstich in Action, Bernol, Ligrein [Benda, B. 41, 2072].

- 8) Bekundire Arsinsturen mit Carbonyl-gruppen.
- 4,4'-Diearboxy-diphenylarsinsEure, para-Dibenzarsinsaure, (HO,C.C.H.),Aso.OH.

4.4-Dimethylphenylaminature wird in nicht zu konzentrierter, wilbrig alkalischer Lösung bei es. 50—60° mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat oxydiert. Nachdem Eintstrbung eingetreten ist, filtriert man und füllt des Reaktionsprodukt durch Zusats von verdünnter Salzsture. Die so erhaltene Dibensarsinsture ist in kaltem und heißem Wasser fast unlöslich, schwar löslich in Alkohol; in konzentrierter heißer Salzsture löst sie sich in geringer Menge und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten zuweilen in etwas größeren Kristallen ab, während sie sies der heißen verdünnten Lösung ihrer Salzsture in Form eines kristallinischen, aus feinen giltnesenden Blätischen bestehenden Niederschlage erhalten wird. Die Substans schmilet nichts; beim Erhitsen auf hohe Temperatur (auf dem Platinblech) erweicht sie erst in Momente der Zensetzung, um dann unter Entwicklung von stark nach Arsen rischenden Dämpfen zu verzihnmen.

Die Salue der Dibensarrinsküre kristallieleren schlecht und sind noch zieht in einheitlicher Form erhalten worden. Beim Verstehe, sie deretytellen, zesel-

tiert meist ein in seiner Kommunemeinung variierendes Gemisch aus noutralem (Formel I) und saurem Salz (Formel II):

$$I \quad A = \begin{pmatrix} 0.H, OOOM_a \\ 0.OM \end{pmatrix} \quad II \quad A = \begin{pmatrix} 0.H, OOOM_a \\ 0.OM \end{pmatrix}$$

Beschrieben sind ein Onleium- und Bariumualu, erhalten durch Kochen der Stare mit Wasser und Calcium (Barium-)kurbonet, Ffitzieren und Fällen mit Alleshel, sowie ein Silbarsalu (La Coute, A. 208, 21).

para-Dibensarsinakure-methylester, HO.Ola(C_iH_iOO.OCH_i). Mea erwizzat dibensarsinaures fillber mit Jedmethyl im sugeschmolessen Robr auf Wasserbadismperatur. Hieraaf wird der Uebersahult des Halegenalkyle abdestilliert und der feste, durch etwas freies Jed brünnlich gefürbte Rächtund mit Alkohol ungeliet. Der Heter scheidet eich in undertlich kristallinischen, gewühnlich schwach gelb gefürbten Krusten ab, die erst oberhalb 280° sehmelsen [Le Coute, A. 286, 25].

e) Sekundäre Arsinsäuren mit komplisierterem Bingsystem.

Dicampferarsinsture, (C₁₆H₁₆.O)₆AsO.OH. Man last Arsentrichlorid auf Natriumeampster bei Gegenwart von Tohuol suntichst unter Kühlung einwirken. Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, arwärmt man eine Stunde auf dem Dampfbade, glest dann in Wasser und zieht das Produkt mit heißer Natronlange aus. Aus dem erkalteten alkalischen Extrakt füllt Selssture die Dicampferarsinsture aus, die durch Kristallisation aus Bensol und Alkohol gereinigt wird. Sie bildet dann durchsichtige, farblose Priemen, Sm. 266° unter Zerseisung. Fast unlödlich in Wasser und Ligroin, löslich in Bensol, isichter noch in Chlorofurm sowie Alkohol. [a]B=+186,6°. Die Substanz ist eine einbesische Sture, deren Alkalisalse in Wasser und Alkohol tinberst löslich sind. Durch doppelte Umseisung können darzus andere Salse erhalten werden, z. B. mit Eilbernierst des Silbersalz (C₁₆H₁₆O)₆AsO.OAg, weißer, allmühlich, namentlich beim Erwärmen, kristallinisch werdender Niederschlag; oder mit Cadminmehlorid das Oadmiumselz,

kristallinische, in Wasser schwer lösliche Fillung.

Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien wird die Dieumpferaninstere nicht veründert; schmillet man eie aber mit Alkali, so zerfällt sie in Campfer und Arsenstere, — Bei der Einwirkung von Phosphorpeninchlorid auf dieumpferaninsures Kalium entsteht ein Oxychlorid (C₁₀H₁₀O)₂AsO. Cl.; farhlose Kristelle aus Chloroform vom Sm. 158°. [a]B = + 106° in Chloroform. Diese Substanz ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und zersetzt sich schnell an der Luft [Morgan, Micklethwait, Soc. 93, 2146].

7. Sekundere Arsindisulfide, -trisulfide und Thiograinsauren,

Tetraphenylarsin-disulfid, [(O,H,),As],S,.

Man leitet in eine stack ammoniakalische Lösung von Diphenylareinsture eiwa swei Stunden lang Schwefelwasserstoff ein und überstätigt die Lösung mit Schmäure. Das Disulfid scheidet sich dann mit
Schwefel gemischt als harsige Masse aus, die jedoch bald kristallinisch
wird; durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol erhält man es in
weißen Blätichen. Die Entstehung des Körpers aus der Diphenylarsinsture dürfte so zu erklären sein, daß sich suntches Diphenyldithioarsinsture (als Ammoniumsals) bildet, die dann, beim Anstuern, nach
der Gleichung:

$$2(0_0H_1)_0A_0S.SH = [(0_0H_1)_0A_0]_0H_1 + H_1S + S$$

sarfallt. — Auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine kalte, klare Lösung von Diphenylansinskure in Eisensig resultiart Tetraphenylansinskure in Eisensig resultiart Tetraphenylansindisulfid. He sintert bei 60° zu einer dickfünnigen, trüben Masse susammen, die erst bei 110° dünnfünsig und wasserhell wird. In gelbem Schwefelemmonium ist das Disulfid leicht löslich, wahrscheinlich unter Bildung eines Sulfursenisis [Michaelis, A. 831, 154].

Tetranitro-tetraphenyl-arsintriculfid, [(#O., O.H.).Asl.S.

Tekrezitro-tekraphenyidiarata wird in Bensel suspendiars und mit überschünigem Bekwelst gekischt, wobel drei Atoma Schwelst addiert werden. Man verdunist das Lönnguntitet und reinigt das surückhleibende, gelbe Sulfid durch Umkrisislikieren. En schnellst bei 69° [M. A. Mil. 155].

Dibensylthioarsinsture, (QH, OH, AsORH).

Man laine in eine alkalische Litung der Dibemylandsmit längere Reit Behvelstwassentoff ein und neutralisiert dazu mit verdännige Balaufuro. Die Substam scheldet sich als welfen, floekiges Fulver aus, das in Bensol, Rieusig und Alkohol lästich int und aus Alkohol in welfen, perlamitargitinsenden Bilätichen vons Sm. 197—1980 kristallisiert [M., Pastow, A. 200, 90].

8. Sekundāre Arsinvarbindungen mit verdoppeltem Arsenatom, Tetraaryl-diarnine.

Behandelt man die sekundkren Arsinoxyde oder auch die entsprechenden Arsinekeren mit einem energisch wirkenden Reduktionsmittel, so treism unter Eliminisrung des gesemten Seneratoffs 2 Moleküle mit ihren Arsenstomen susymmen;

Die so gebildeten Tetraaryldiarsine sind dem Kakodyl,

(OH,), As -- As(OH,),

analog konstituieri.

Tetraphenyl-diarsin, Phenylkakodyl, (O₄H₄), As—As(O₅H₂),.

Man erhält diese Verbindung, wenn man Diphenylarsinoxyd in Alkahol löst, phosphorige Sture im Ueberschuß hinsufügt und am Rückflußkühler kocht. Nach einiger Zeit scheidet sich das Phanylkakodyl als farbloses Oel aus, das allmählich kristallinisch erstaurt. Man wäserbeit es mit Aether und trocknet im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbeite [Michaelis, Schulte, B. 15, 1954]. Eitwas schwieriger verläuft die Darstellung aus der Diphenylarsinsäure; man muß hier mit einem großen Ueberschuß von phosphoriger Säure zehn Stunden im Bombenrehr auf Wasserbeitemperatur erhitzen [M., A. 321, 143]. — Phenylkakodyl bildet eine weiße, kristellinische Masse oder lange, weiße Nadeln. Es entstindet sich leicht an der Lufb, ist in Alkohol etwas, in Asther weniger leicht löslich und schmilzt bei 185°; bei der trockenen Destillation serseist es sich, indem elementares Areen und Triphenylarsin entstehen:

$$8(C_tH_s)_t\Delta s_t \rightarrow 4(C_tH_s)_s\Delta s + \Delta s_t$$

Mit Chlor bildet Phenylkakodyl Diphenylarsintrichlorid; an der Luft oxydiert es sich schnell, entwoder sum Anhydrid der Diphenylarsinsture,

$$(O_nH_a)_nAa_n + O_n \rightarrow (O_nH_a)_nAa_nO_n$$

oder bei beschränktem Luftsutritt (s. B. in stark kohlensäurehaltiger Luft) sum Diphenylarsinoxyd.

Totranitro-tetraphenyl-diarsin, (MO, .Q.H.), As-As(Q.H., .NO.),.

En einer Lösung der Dinitro-diphenylaminelaure in Einemig fügt man einen nicht zu großen Unberschuß von phosphoriger Sture, ebenfalls in Blannig gelöst, und kocht, his sich des Diarch in filmmersden Blätteben ansuheldet. Abdam flitziert man und ethipt des Pflitzet weiter, his eine neue Abscheidung erfolgt, die wie die erste behandelt wird mf. Durch diese Arbeitsweise verhindert man eine weitere redomierende Binwirkung der phosphorigen Stare auf die Ritrogruppen des gehildsten Diarche. Die verschiedenen Anschluse desselben werden mit Allmhel angewestehen und getroeknet. Umkristellisieren Ritt sich die Subsisse micht, de sie in Lösungsmitteln nicht löstich ist. Sie sehmilist bei 900° zu einer hellgelben Finnsghalb und verpufft bei höberer Temperatür; mit Chier, Brom sowie mit Schwefel rengiert sie leicht, wobei Dinitro-diphenylamin-belogeride haw. schulfid untstahen [Mi., A. 201, 140].

Tohramino-behraphenyl-diarein, (MH, O, H,), As As(O, H, MH,).

Diese Substans entetekt durch mangischere Rimwirkung von phosphoriger Store auf Dielico-diphonylandashare. Man kockt in Riemsightenag so lange, his der susmi gebildete, filmmersde Riedenschieg wieder in Lieung gegungen ist, und gießt nuch dem Rejulten in Wesser. Dabel scheidet sich die A est yl vor bind ung des Teinnechteischen in volumindem, galblichen Riedenn aust, während der größere Tell der Bese, nicht acceptiert, als fiels in Lösung bleibt und aus dieser durch Reinenlange gufüllt wird. Mas stieht welfe Riedenn, die sich aber mach gran förben und wegen ihrer Kensetzlichkeit zieht umkrietellieben werden können [M., A. 861, 180]. Teinning-teinsphanyldiende woll auch durch Reinkilon der Dielicodiphanylande.

sture rate 54ms and vardinaries Substante bei 60° erhalten werden [Frans. P. 440 126, Rep. Ohem, 1813, 513].

Tetracetamino-tetraphenyl-diarcin,

 $(O_nH_nO_nHH_nO_nH_nO_$

Reiniaki als Hebenprodukt bei der verbesehriebenen Dazstellung des Tetraminetetraphenyldinentes und ist etwas beständiger als dieses. — Die Acetylverbindung seheldet sich aus ihrer Lösung in Biesesig oder Alkohol auf Zusais von Waster als weißes Pulver ab, das bei 168° wascharf sehmilist (M., A. 881, 180).

III. Die tertiären Arsinverbindungen.

1. Tertiare Argine,

- a) Tertilire Arsine mit Kohlenwasserstoffresten, und swar
 - a) Mit fetten und aromatischen Radikalen.

Man erhilt diese Verbindungen, indem man Zinkalkyl auf primäre oder sekundäre Chlorarsine einwirken 1854:

ArAs $O_0 + Zn(B)_0 \rightarrow Ar(R)_0 As + ZnO_0$. $2(ArAr')AsO + Zn(B)_0 \rightarrow 2(ArAr')RAs + ZnO_0$ bsw. $2ArRAsO + Zn(B')_0 \rightarrow ArRB'As + ZnO_0$ $[Ar = Aryl_1 R = allphatisches Radinal]$.

Die Reaktion vollsieht sieh in Bensol oder Asther. Zur Isolierung des Produkts destilliert man des Verdünnungsmittel ab und behandelt den Bückstend mit Alkalilange; des abgeschiedene Arain wird abgehoben, mit Calsiumchlorid getrocknet und rektifisiert. Statt der Zinkalkyle sind in neuerer Zeit auch Magnesiumhalogsstelkyle in Anwendung gebracht worden.

Die bisher bekannten feiteromatischen tertillren Areine sind sümtlich furblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten von mehr oder minder starken Geruch. In Wasser sind sie unlöslich, mit Alkohol, Acther, Benzul dagegen mieshber. Sie besitzen kann besieche Rigenschaften. In ihrem Verhalten stimmen sie mit den rein allphatischen sowie den rein stomatischen tertillren Areinen derin überein, daß sie 1. sich leicht mit Halogenen zu Dihalogeniden vereinigen:

B'R"R"As + Hige = B'R"R"AsHigel

2. durch Anlagerung von Halogenalkyl Arsoniumverbindungen liefera:

 $R'R''R'''A_0 + R''J = R'R''R''R'''A_0J$

Petiarematische, tertifire Araine. Tabelle 14.

والتراث والتراث والتراث		 	
Name and Formel	Bå.	Bildungswelso	Literatuinagaben
Phonyl-dimethylasein (C _e H _e)(CH _e) ₂ As	200*	Ans Phenyldishleramin, C.H.AsCh, and Shakmethyl oder Meskylmagnesium- jodid	Michaelis, Link, A. 1967, 208 Winmill, Sec. 101, 729
Phenyl-dikibylamin O _b H _s (O _b H _s), As	94.0*	Aus Phenyldishloranda und Einklichyl in Bessel oder Asther) ans Ameno- bessel und Quaskullber- disthyl	La Coate, Mishae- lis, A. 1831, 219 Mishaelis, Bohulte, R.15, 1958
Passyl-mathyl-allyl-andn (C,H,)(OH,)(O,H,)As	garrages. Inter-	Aus Phenylmethylbrom- emin und Allyljodid in Asther bal Binwirkung von Magnesiumstanb	Winmill, Soc. 101, 734
Phonyl-Ethyl-n-propyl-arela (C ₆ H ₆)(C ₆ H ₆)(C ₆ H ₇)As	945°	Ans PhanyBibylbromersia and Ehskpropyl in Asther	Ebends, 8, 791
Diphenyl-methyl-arela (O,H _e) _e (OH _e)As	806°	Am Diphenyloklomenin und Zinkmethyl in Bennol	Michaelis, Link, A. 207, 190
Diphenyl Hitryl-arela (O ₂ H ₂) ₂ (O ₂ H ₂)≜s	890° fa 00	Aus Diphonylchlorardin und Sinklithyl in Beanel	La Coste, Michae- lis, A. 201, 223 M., Link, A. 207, 196
p-Tolyl-dimethyl-amin (C,H _e)(CH _e) _e 4s	200°	Ans p-Tolyldiaklasterin and Enknethyl in Asiher	Michaelis, A. 200, 204
p-Tolyl-distayl-acuta (O,H,)(O,H,),As	250*	Ans p-Tolyicklorumin und Einklichyl	Mbends, 5. 305
p-Toly)-phenyl-kihyl-arein (O,H _e)(O,H _e)(O,H _e)As	910—995° bel 50 xmm	Ans Phenyl-p-Tulylchlor- amin and Einklityl	Michaelis, A. Mi, 188

f) Tertitre Arsine mit nur aromatischen Rudikulen.

Für die ieriären, rein aromatischen Arsine hat Michaelis eine allgemeine direkte Synthese aufgefunden, die eine gewisse Achnlichknit mit der Fittigschen Synthese hat. Man läßt nämlich Natrium auf ein Gemisch von Arsentrichlorid und Halogenaryl [gewöhnlich die Bromverbindung] einwirken, wobel als Verdünungsmittel meist Asther benutzt wird. Der Vorgang läßt sieh durch die Gleichung wiedergeben:

8 C.H.Br + AsCl. + 6Ns = (C.H.).As + 8 NaCl + 8 NaBr.
State Assentrichlorid kenn men auch primere Aryldichlorareine verwenden und so su gemischten tertiken Azzinen gelangen:
2B.Br + B'AcCl. + 4Ns = (B).B'As + 2NaCl + 2NaBr.

Je nach dem Komponenten verläuft die Reaktion verschieden lebhaft; bisweilen muß man sie, wenigstens im Anfang, durch Kühlen mäßigen, in anderen Fällen durch Erhitzen unter Rückfinß, zum mindesten in den späteren Stadien, unterstützen. Steis ist zur Beendigung der Reaktion längere Zeit erforderlich. Man filtriert dann vom Ungelösten ab und verjagt aus dem Filtrat des Lösungsmittel. Der sunschst ölige Rückstand erstant beim Erkulten und Siehen, eventuall Reiben mit einem Glasstab, in vielen Fällen kristellinisch und liefert dann durch einfaches Umkristellisieren des reine, tertiltre Arsin; unter Umständen sind jedoch besondere Isolierungsmethoden nötig.

Sämiliahe rein aromatischen tertiären Amine sind feste, kristallisierte Körper, unlöslich in Wasser, in organischen Lösungsmitteln mehr oder minder löslich. Sie besitzen keine basischen Higgenschaften und lösen sich daher auch nicht in konzentrierten, währigen Säuren. Mit Platinehloridehlorwasserstoffsäure in alkoholischer Lösung vereinigen sich jedoch die tertiären Amine zu hallgelben ist gelben, häufig kristallinischen Verbindungen der allgemeinen Formel

Diese sind in Alkohol meist schwer löslich und fallen daher beim Vereinigen der Komponenten direkt aus. Mit Queckeilberchlorid bilden die
tertiären Arsine Doppelverbindungen R.As, HgCl,, die weiß und kristallinisch sind; man stellt sie meist in alkoholischer Lösung dar und kann
sie bisweilen zur Abscheidung und Isolisrung eines Arsine benutzen.
[Vgl. Michaelis, A. 331, 346.] Von den sonstigen Reaktionen der
tertiären Arsine sind die folgenden als besonders wichtig hervorscheben.
Halogene werden isicht addiert, wobei Triarylarsindihalogenide
entstahen:

$$R_a A = + Hig_a = R_a A = Hig_a$$
.

Manche tertière Arsine versinigen sich auch direkt mit Schwefel unter Bildung eines Triarylars insulfids:

$$\mathbf{R}_{\mathbf{A}}\mathbf{A} + \mathbf{B} = \mathbf{R}_{\mathbf{A}}\mathbf{A}\mathbf{B}$$

Durch Einwirkung von Halogenalkyl können Arsoniumverbindung en gehildet werden:

$$R_{a}Aa + B'J = R_{a}B'AaJ.$$

Endlich lassen sich die turtikren Areine durch Erklissen mit Arsentrichlorid in primkre Chloraraine (s. d.) überführen:

$$R_0As + 2 AsOl_0 = 8 RAsOl_0$$

Triphenylarsin, (O.H.).As. Zur Darstellung dieses Körpers 1865 man Natrium auf ein mit Asther verdünntes Gemisch von Arsentrichlorid und Chlor- oder Brombensul einwirken [Michaelis, Reese, B. 15,

2876; Philips, B. 19, 1031; M., Loesner, B. 27, 264]. Handelt es sich um die Gewinnung der kristallisierten Verbindung, so ist Brombensol vorsusiehen [M., A. 231, 160]. Weitere Bildungsweisen von Triphenylaruin sind die folgenden. He entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Diphenylchlorarains, wobei es in den hochsiedenden Rückständen hinterbleibt und beim Stehen anskristallisiert. Beim Brhitzen von Phenylarsinoxyd bildet sich Triphenylarsin:

$$80_{\bullet}H_{\bullet}A_{\bullet}O \rightarrow (0_{\bullet}H_{\bullet})_{\bullet}A_{\bullet} + A_{\bullet}O_{\bullet}$$

[La Coate, Michaelis, A. 201, 287—240]. Jodersonobenzol par-falli beim Britisen in Triphenylarsin, Arsenjedid und elementares Arsen;

$$8(O_1H_1)_1\Delta u_1J_1 \rightarrow 2(O_2H_2)_1\Delta u + 2\Delta uJ_1 + \Delta u_1$$

[M., Schulte, B. 15, 1954]. Phenyimagnesiumbromid liefers in Asther sowohl mit Amentichlorid [Pfeiffer, B. 37, 4691] als such mit Amentrickyd [Sachs, Kantorowicz, B. 41, 2768] Triphenylamin.

Des Triphenylarsin bildet farbloss, durchsichtige, glastriänzende. Tafeln oder Blättshen; die Kristelle gehören dem triklinen System en und sind isomorph mit Triphenyletibin, (O₂H₂)₂Sb. Das spes, Gew. betrigt 1,808. Der Schmelspunkt wird von Michaelis in den Alteren Arbeiten zu 58-50°, in der staammenfassenden späteren Publikation [A. 331, 161] su 60° angegeben [Pfeiffer: 57°: Bache, Kantorowide: 60,5°]. Oberhalb 860°, im Kohlensturestrom, ist Triphenyiarein unserseist fitchtig. He ist unifelich in Wasser sowie in Belzsture, in kultem Alkohol schwer, in siedendem leicht löelich; Aether und Bennol nehmen es in großer Mange auf. Verseizi man eine Lösung der Substanz in verdünntam Alkohol mit einer Lösung von Quecksilberchlorid, so scheidet sieh die Verbindung (QH,)As, HgQ, je nach den Konzentrationsverhältmissen in perimutterglänzenden Blättichen oder als pulverin kristallinischer weißer Klederschlag ab. Mit Platinchloridohlorwaaserstoffskure in heißer alkoholischer Lösung vereinigt sich. Triphenylanda za dem Doppalenia [(C.H.), As], H.PtCl., hallgaibe Bisttchen aus Chloroform, Sm. 286 , schwer löelich in heißem Allenhol. --Ohlor und Brom werden leicht addiert, wobel Triphenylars indichlorid (-dibromid) enistable

$$(0_nH_n)_nA_n + 0I_n \rightarrow (0_nH_n)_nA_nOI_n;$$

mit Jod erhält man ein Perjodid, (Q_tH_s)_sAnJ₄. Mit Schwefel reegiert Triphenylarein beim Kochen in Schwefelkohlenetofflösung oder beim Zubenmenschmelten unter Bildung von Triphenylareinsulfid:

 $(0_{a}H_{a})_{a}Aa + B = (0_{a}H_{a})_{a}AaB.$

Last man Jodnethyl in der Würms auf Triphenylarein einwirken, so findst Vereinigung steit und es entsteht Triphenylmethylarsonium jodid: (O.H.).As + OH.J -> (O.H.).(OH.)AsJ. Analog erhält man mit Chloressignaure das salessaure Triphenylarsinbetain: (C.H.) As CH. OOOH

[vgl. hieran besonders: A. 201, 240 ff.; A. 221, 151 ff.].

Brhitet men Triphenylerein mit Phosphor im Rohr auf 800°, so wird das Arsen verdrängt und es entstaht glatt Triphenylphosphin und elementares Arsen. Anderseits Hefert Triphenyletikin beim Erhitem mit überschüsigem Arsen auf 850° Triphenylerein neben Antimon [Krafft, Neumann, B. 84, 569].

Hamelege, aranatische, tartifre Araine. Tabelle 15.

Name and Formal	ßen,	Bildungsweisen	Liberatorungaban
Diphanyi-p-tolyi-arain (O.H.) (O.H.) As Verb, mis HeOl, H.PaOl,	50° 147° 288°	Aus p-Tolyldichlerszein, Brombonnel und Hairiam in Anther	Michaelis, A. Mil, 187
Phonyldi o tolyi andın (O.H.)(O.H.) As Verb. mil HgCl H.PtCl	101° 256° 910°	Ans Phonyldichlerarulu, p-Brussioluel und Mairiuss in Asther	Ebenda, S. 199
Tri-p-tolyl-amin (O.H.),As Verb. mit HgCl _e	148° (146°) 948°	1. Durch Bekitinen von p-Tolylaminosyd, 2. son Armaierichlorid, p-Brom- iolual und Raierium in Asther, 2. son p-Tolyl- magnatiumbromid und An ₂ O _p .	La Coste, Michaelia, A. 201, 269 La Coste, A. 208, 26 Michaelis, A. 201, 200 Sachs, Kantorowicz, B. 41, 2769
Tri-sa-talyi-amin (O,H.),As Veris. sais HgOl,	96° 174°	Ans Americiahlorid, se-Bromiolool v. Hairing in Asther	Michaelis, A. Mi, 218
Tribensyl-anda (U.H., OH.). &s Verb, mili HgO.	104°	Aus Americiohierid (1 Mei), Benryishierid (1 Mei) und Rakrium (5 Mei) in Asther unter Kostin von Enigenier)	M., Pactow, A. 200, 62; 66. Mannhelm, A. 261, 206
Phonyldi-(1,4-dimethy)- phonyl)-auto C.E.A.(C.E.(CH.)-1, Vorb, mit E.(C. E.P.(C.	200° 200° 1762.	Aus Brom swaylel, Phonyl- dichloments und Matrima in Assingr	Michaelie, A. 2011, 1989

^{. &}lt;sup>2</sup>) Diese Synthese verlieft warders glatt, well anderdem soch die Verbindungen (O_cH_cCH_c), AsCl_c wid (O_cH_cCH_c), AsCl_c entstehen. Die Aufbrheitung des Retiktionsgemisches ist in dem Absolutit über Dibennyl des in süne verlien.

Marse and Formel	8m.	Bildangs webs	Libertium.ngabta
Tri-(1),4-dimethyl- phenyl)-szala [O _c H _e (OH _e) ₃], és Verb, mis HgOl ₂	100°	Ans Amenicicklorid, Brom- st-cylol und Mairimm in Asther	Michaelis, A. 201, 200
Tri-(0,5-dimethyl- phenyl)-arem [O,H ₂ (OH ₂) ₃], As Verb. mit HgOl ₂	157°	Aus Arumirichlorid, Bross- p-sylol und Mateium in Asther	Ebenda, S. 922
Phonyldi-(R.4.5-tzi- methylphonyl)-arcin O.H.AsiO.H.(OH.).]. Verb. mil. HgO. H.PtOl. HAnOl.	190,5° 298° 297° 177°	Ans Phenyldishlorards, Monobrompsendocumed und Halrims in Asther	Ebends, 6. 229
Tri-(2,4,5-irimathy)- phony))-arain [O _c H ₂ (OH ₂) ₁ , i.s.	200	Aus Aramirichlorid, Brom- pseudosumol und Hatrium in Asther	Hbends, S. 297
Tri-(3,4,6-trimethyl- phonyl)-trubs [O _t H _p (OH _e) ₂]_As	170°	Am Ammirishlorid, Mono- bromantiyisn und Rairism in Asiber	Hbends, S. 298
Tri-(4-fishylphenyl)- szein [O,H,(O,H,)],As Verb, mit HgOl ₂	78°	Ans Americiahlorid, p-Brumāthylbensol und Hairium in Asther	Hbende, 6. 230
Tri-(4-isopropylphenyi)- arein [O.H., OH(OH.)].As Verb. mit HgCl.	180 his 140° R48°	Ans Amentrichlorid, p-Bromourol u. Ratrium in Author	Homas, 8, 265
Tri-(?-tert.butylphenyl)- erain [C,H, O(OH,), As	\$80,	Aus Americiohlarid, ?-Brow-tertile-bulyibessal [Sm. 18°, 6d. 230°] und Mairium in Bensol	Ebends, S. 941
Tri-(1-naphiy1)-amia (C ₁₀ H ₇) ₀ An	98280	Aus a-Broumspiristin, Amenirishlarid u. Natrium in Asther	Mbenda, S. 242
Tri-(B-maphiyi)-amin (O ₁₂ H-) ₂ As Verb, mit HgOi ₂	165° 947°	Ans β-Brownsphialis, Assertichhorid v. Hatrium in Asther. Wird ther dis HgUL-Verbindung gurutnigs	Monda, & 348
Tri-(hiphenyl)-amin, Tri-(4-phenylbennol)- amin (O _p H ₀ ', O _p H ₀) _p As	189*	Am Mosobrembinbanyi, Americahlorid u. Kutrium in Asibur	Lessermann, Diss., Rosiock 1911, S. 21

b) Tertiare Areine mit aubstituierten Kohlenwasserstoffresten.

a) Mit Nitro- und Aminogruppen.

Trinitro-triphenylarsin, (NO₂. C₆H₄), As. Durch Nitriaren von Triphenylarsin mit Salpetarschwefelsture galangt man sum Trinitro-triphenylarsinoxyd (s. d.), das durch Sauerstoffentzishung in Trinitro-triphenylarsin übergeht. Zu diesem Ende suspendiert man das Arsinoxyd in Alkohol und kocht mit überschüsziger phosphoriger Sture, his alles in Lösung gagangen ist. Durch Eingleßen in Wasser füllt Trinitro-triphenylarsin als gelbes, kristallinisches Pulver aus, das aus Alkohol umkristallisiert wird. He schmilzt bei 250°; mit Brom in Chloroffern verbindet es sich su einem Dibromid [Michaelis, A. 321, 180].

Tricklor-trinitro-triphenylarsia, (NO. C.H.O).As.

Durch Behandeln von Trintire-triphanylande mit Chlor entstatt Trichlor-trintire-triphenylansindichlorid, am diesem mit Kalilange das entsprechende Oxyd. Kocht man das Oxyd in Alkoholeuspension mit phosphorigue fiture, so wird ihm Bengentoff entsogen und man erhält eine Lösung, die beim Eingieben in Wasser Trichlor-trinitro-triphenylansin als welfes Pulver absolutet. Die Substans sehmlist nach dem Umbristellisieren am Alkohol bei 2006.

* und ist in Alkohol, Chloroform und Biesenig siemlich leicht löstich; mit Brem verschigt sie nich som Dibromid [M., A. 221, 212].

Trinitro-tri-p-telylarsin (RO₂, C₆H₂, OH₂)₂As. Man redusiert das entspreshende Areinoxyd (s. d.) durch Kochen mit phosphoriger filtere in alkoholischer Idung. Auf Wessersuch scholdet eich des Arein ein harrige Masse ab und wird durch Umkristellideren aus Alkohol gereinigt. He bildet dann welfe Radain vom Hen. 901°; in helfem Alkohol sowie in Ohloroform ist es leicht löslich [M., A. 201, 918].

Dinitro-amino-triphenylarein, (HO₂, C₁H₂)(RH₂, O₂H₃)As. Beim Einleiten von Sekwelskwammtoff in eine Rieseniglöung von Trinitro-triphenylareinoxyd (s. d.) keistellisiert als grauweißer Körper von dieser Semmmenstang aus. Er sehmilut bei 205° und neigt keine besiechen Rigenenhaften (M., A. 221, 125).

Triamino-triphonylarsin, (SH₂, Q,H₂), As. Trinitro-triphonylarsinosyd wird in Riemightung mit Ehm und Salasinre redusiert; die Reduktion ist beendigt, wern eine Probe der Fitzeighnit sich klar mit Wasser mischt. Man gießt jetzt in einek überschinunge wildige Reironlange ein, wodurch Triamino-triphonylarsin, noch etwas simbaltig, gefüllt wird. Ser Reinigung libt mem die Base in verditzuter Salasinut, befreit die Lösung durch Salawansunstell volleifindig vom Ehm und füllt abermals mit Entrophenge. Die Subelmas schuldet sich als welfer, an der Luft sehr verkudzeiten Reisenshing ab; durch Aufsehmen in Allohol und Fillen der konstantisierten halfen Lösung mit Wasser schillt men eine farblose, kristellinische Masse, die bei eine 178° sehmilet [Philips, B. 19, 1084]. Michaelis [A. Sil, 183] hat die Base in steus anderer Webe isoliert, inden er nach vollzoginer Reduktion mit Schweibeitsching ausfüllte und derem mit Reisenlange des Triamino-triphenylarsin abseldet; nach den Angeben dieses Feriolism fürst sieh die Verbindung mesh

grag und ist nicht snalyserrein au gehalten. Besotr charakterieiert sind das Sulfat sowie die Asstyl- und Benneylverbindung.

Salssaures Triamino-triphenylarein, (RH, C,H,),As, SHOL durch Libeau der Base in verdünnter Salmäure und Verdmeten der Lösung erhalten, bildet eine sakwash roigafirbia, krisjallinische Masse, die in Wasser sowie in Alkohol leisht löslich ist. Die währige Lösung gibt mit Platinchlorid einen gelben Riederschlag des Ohloropiatinate, 9(AH, . C.H.) As, 8H, PtOL

Sulfat, 2(HH., C.H.), As, 2 H., 80.. Men litet die Bres in müglichet werig Schweitstature, kockt mit Tarkuhle und filtriert; beim Stehen scheider eich des Inftbesidadige Sulfat kristelligisch ann. In ist in Wasser sehr sehwer, in verdämnter

Balanture sekr leight Malish.

4, 4', 4"-Triamino-triphenylarsin, (H.N.C.H.), As.

Diese Substant wurde durch kurnes Erhiteen von 4-Aminophenylarainoxyd (s, d.) mit Wasser und 2 Mol Salzature (D, 1,12) erhalten. Der Vorgung 1884 sich durch die Gleichung derstellen:

 8 NH_{\bullet} , $C_{\bullet}H_{\bullet}A_{\bullet}O \Rightarrow [\text{NH}_{\bullet}, C_{\bullet}H_{\bullet}]A_{\bullet} + A_{\bullet}O_{\bullet}$

diirfte aber in Wirklichkeit komplinierier verlanfen, da bei der Reaktion. anch Anilin gebildes wird und die Ansbeute erheblich hinter der theoretischen zurückbleibt. Zur keelierung des Reaktionsproduktes trägt man in überschümige, dakalte Natronlange ein. Das in schnesweißen Flocken ausgeschiedene Arein wird aus Alkohol unter Wassersussis umkristallisiert und bildet dann gillnumde, viereckige Plätischen, die bei 178—174 nach vorherigem Erweichen schmelsen. Sehr leicht löulich in Acoton, Pyridin, Islahi in Hadgester und Hisanig, ein wenig schwerer in Mathyl- und Asthylalkohol, noch schwerer in Bensol, Chloroform, ger nicht in Ligroin. Mit Mineraleituren enintehen wasserlöuliche, kristellteierende Bakse; ens der Lörung derselben falls Natzonlange die freie Bese, die in diesem Zustende durch Aether leicht extrahiert wird [Hhrlich, Bertheim, B. 48, 928].

Triamino-tri-p-tolylarsin, (NH, OH, OH, OH,) As. Trinitrobritolylarsinoxyd wird in Bissesig mit Zinn und Salasture reduniert. Die mit Natronlange abgeschiedene Base wird in verdünnter Saksature gelüst und nochmals mit Netronlange gefällt. Zur völligen Reinigung wird ans Alkohol umkrisiallidert; man erhilt schöne, welfie, infibestindige Prismen vom Sm. 198 . Ziemlich schwer hielich in kalisen, leichter in heißem Alkohol, in Asther sowie in Wasser kanm löslich, leicht löelich in verdinnten Sturen. Fügt men zur Lösung in verdinnter Salestire reichlich konsentzierte Sture zu, so scheidet sich das Ohlorhydrain (NHa, C.H. OH.). As. 8 HO, in fainen weißen Nachelehen ab. Schwefeleiture fullt and der Lösung dieses salmauren Salmes das in

Wasser fast unicalishe, kristallinische Sulfat,

9(NH, CH, OH, As, 8H,8O.

[Michaelis, A. 891, 218].

Trincetamine-triphenylarsin, (C₂H₂O.MH.C₂H₂)₂As. Man behandelt das robe Trieminotriphenylarsin (mit unbekannter Stellung der Aminogruppen) in der Würme mit Hesignfurstahydrid. Das Acetylprodukt kann sus Alkehol unkristellisiert werden und bildet feine, weiße Madeln vom Sm. 283° [M., A. 281, 184; Philips, B. 18, 1088, glib 280° als augeführen Schmelspunkt an].

Tribennoylamino-triphenylamin, (C_tH₂, OO. MH. C_tH₂).As. Eine helle Litsung von Triamino-triphenylamin in Bennoylahlorid emierri beim Erkelten zu einer hristellinischen Masse, die beim Anskoehen mit Alkohol und Asther die reine Bennoylverbiedung hinterlijk. Erkelnlinisches Pulver vom Sm. 271°, in Litsungmitteln

fuct unitalish (M., A. 201, 184).

4,4',4"-Trincetamino-triphenylarein, (C,H,O.MH. C,H,),As + H,O.

Man erhitet 4.4'.4"-Triamba-telphenylamin mit Bedgelturensbydrid wihrend einer Minute som fileden, fögt hierauf Methylelkohol hisau, kocht soch fönf Minuten und fülli das Produkt nach dem Erkalten durch allmählichen Wassersmein. Aus Methylalkohol unter Wassersunts umkristallistert, bildet die Verbindung kleine, walfe, ans Madelchen bestebende Witnehen, die ein Mol Wasser enthalten. Hie erweichen von es. 170° an, schmeben innerhalb der nächsten Grade stemlich vollstindig, un dans beim weiteren Britisen wieder fint au werden und nun bei 200 bis 288° m schmeinen. Bei 110° vertieren ein für Kristallwauser. Die wasserfreis Substana kunn such direkt erhalten werden, wenn man Triamino-triphenylareta wie ebes mit Besignfarennhydrid behandelt, nach 24 Stunden des eusgeschiedens Produkt abenge, mit Beenig, darant mit trockmen Asther witselt und schließlich em abnolujem Allmhel umkrisjallisieri. Ik resultieren derbe warsige Gebilde, die aus durchelektigen Primen besiehen und bei 943° nach verherigem Revelahen schwahen. - Liefich in Mathylalkohol, Allrohol und Masseig, nicht in Asther, Bennol, Wasser, wildigen Mineralaturen. Jod oxydiert in wildig-neignaarer Literug bei Gegenwart von ciwas Mairianassini ginit sum erisprechanden Areinoxyd [Bhrlish, Bertheim, B. 48, 984î.

Trinectamino-tri-p-tolylarsin (C_tH₂O.RH.C_tH₂.OH₂), As. Man lifet das Triemino-triinlylarsin (Sm. 198^a) in Mulgalureanhydrid, versetst nach dam Mchaltan mit Wasser und kristalliziert die abgeschiedene Aestylverhindung zus Alkakol um.

8m, 226° [Michaelis, A. 261, 214].

Heramethyl-4,4'4"-triamino-triphenylarsin, [[OH_],N.C.H.]_As

Mans plie Dimethylarilin und Aramicishlorid sumannen i) und überläßt die Mans bis sum Brinken eich selbst. Hierauf löst man durch Engeres Verrühren mit Wasser, fürfert und scheidet durch Eunin von überschlindiger, sterker Raisvalauge das tertille Arain als weiße, kilsige Masse ab. Hach dem Answesshan und Trockmen läst man es in Chloroform; Alkohol füllt es aus dieser Lösung in weißen Kriställeben aus. Durch Undrickellisieren aus Alkohol erhält man lange, weiße Nadeln, die bei \$40° sohmelsen. In Sturen ist die Subsisses leicht lästlich und wird daruns durch Alkali unverändert wieder gefüllt [M., Rabinorson, A. 370, 145].

Die erwähnte Dandellung des Heramethyl-kriautso-kriphenylamine einzukterisiert sich als eine direkte Synthese, die derjenigen der primären Dialkylamino-

prylaminoryde (s. d.) na die Selie zu stallen ist,

^{*)} In der A. 276, 145 gegebenen Vorsehrift werden 15 g Dimethylandin und 25 g Arausichlorid angewandt. In Hege hier offenber ein Druckfehler vor und es miß statt 15 g vielmehr 45 oder 50 g Dimethylandin helben. Denn die Mengen 15 g Dimethylandin, 25 g Arausichehlorid, die ungeführ dem Molekularverhältnis 1:1 entsprechen, führen nach A. 276, 140 mm primären Verbindung, dem Dimethylandino-phenylarsinonyd, (CH₂), N. C. H. (AsO, i. d.).

Tribensylamino-tri-p-tolylarsin, (C.H., CH., RH. C.H., CH.), As, Desembrature Sale disser Verbindung scheint beim Reidissen von 1 Mol Trisquino-tritolylamin (Sun, 1987) mit 3 Mol Bensylchlerid an entstehen. Des Produkt wird durch Auflösen im Chloroform und Ausfüllen mit Asther gereinigt [M., A. 331, 215].

B) Tertibre Arsine mit Alkyloxygruppen.

Enterprechend dem indifferenten, kohlenwamerstoffähnlichen Cherekter der Phenolither lassen sich tertilire Arsine mit Alkyloxygruppen in samaloger Weise wie die tertiliren aromatischen Arsine mit Kohlen-wasserstoffresten (s. d.) darstellen, nämlich durch Hinwirkung von Natzium samf ein Gemisch von gebromism Phenolither und Arsentrichlerid in Acther:

Man verwendet einen Uebersolms von Arsentrichlorid und regt die Realtion durch Zusain von eiwas Manigester an. Nach beendeter Ummestering filtriers man und wäscht einmal mit trockenem Aether nach. Das Filirai enthält nur wenig Resktionsprodukt, das durch Abdestil-Lieren des Aethers und Bingures Stehenlausen des Bückstends neben viel dightfünden Hers in harten Krusten erhalten wird. Die Hauptmenge des Trienisylaraine befindet sich in den nach beendeter Reaktion ungreiffeten Anteilen. Men trennt diese nach dem Verduneten des Asthers durch Zerreiben auf einem Siebe von unengegriffenen Netrium und telet class Pulver in Wasser ein. Dabei scheides sich ein Gemisch von Arsen und Trianisylarsin ab, dem man das letziere nach dem Ausweschen und Trocknen durch Eximhieren mit Bensol enisieht. Aus der Bensolleung her istallisiert das Arein beim Verdempfen in sehftnen, herten Kristallen same ; durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol. wird as villig well und rein erhalten. He ist in Alkohol und Asther mohwer, in Bersol Isiahi Meliah und sahmilsi bei 156 f Michaelis. Weits, B. 20, 49].

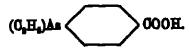
4,4,4.Tritthoxy-triphoxylarsia, Triphoxetylarsia, (O,E,O.O,E,Lác

Darsiellung masing der Trimethersyschindung am p-Breumbenetel, Americhlorid und Reistum in Asther. Hack besudigter Benktion befindet sich aber in differem Fulle der Benktionsprodukt im wenntileben in der Stherfechen Filmigkeit, erzus der es durch Abdestillieren des Lösungsmittels und Aufnahmen mit absolutem. Alkohol gewannen wird. Sim. 88—80° [M., Weiter, B. 20, 52]. Hilberte gibt als Eighmalspunkt 98° an (Dim., Bestock 1895).

Bertheim, Handburk der ergenfichen Artengenbetragen.

7) Tertibre Arsine mis Carboxylgruppen.

4-Garboxyphenyl-disthylarsin, Disthylarsinbensoessure



Durch Oyzdation des p-Tolyl-dikthylarsins mit Kaliumpermangenat gelangt man sum Carboxyphenyl-dikthylarsinoxyd, das in Form seines salassuren Salses haw. Oxychlorides

isoliert wird. Durch Reduktion mit Zinn und Selenture enisteht damus die Dilthylersinbenzoesture. Aus verdünntem Alkohol umkristellisiert, bildet sie feine, weiße Nadeln vom Sm. 58°. Leicht löslich in Acther, Alkohol, Chloroform, nicht löslich in Wasser, Petroläther. Die Verbindung "versinigt in sieh die Bigenschaften einer Sture und eines Arsins, indem sie als enstere Selse bildet, als leistures sieh mit den Halogenen, mit Schwefel, Jodmethyl vereinigt" [Michaelie].

Dis Queeksilberehloridverbindung der Dikikylarsinbensomlare, (OOOH. O.H.)(O.H.),As, HgOL,

fillt beim Vernieben der Komponenten in allenholischer Lösung in welfen, mide-

elimenden Kristallhilitichen vom fim. 171-179° san.

Von den Salaen der Dittiylardabensomine sind die Alkalisalse in Wesser lösich. Des Ammoniumsals wird durch Lösen der Säure in Ammoniuk und Madampin schalten; es bildet eine weiße, kristelliziehe Masse. Seine währige Löseng gibt mit Berimehlerid bzw. Bleisestat weiße Maderschlige des noutralen, wessermifelishen Barium-, haw. Bleiseslases [[O₂H₂]₂As. O₂H₂OO. O]₂Su(Pb) [Michaelis, A. 200, 200—210].

4,4',4"-Tricarboxy-triphenylarsin, Tribensarsenige Saure, Arsentribensossaure, (OO,H,O,H,),As.

Durch Oxydation von Tri-p-tolylarsin mit alkalischer Kaliumpermanganzilleung gelangt man zum Tricarboxy-triphenylarsinhydroxyd, (COOH. C.H.), As(OH), das durch Reduktion mit Jodwanarstoffsture und Phosphor in Arsentribenzoesture übergeführt wird. Kristallistert zum Asther in kleinen, feinen, farblosen Madeln, die erst bei hoher Temperatur schmalzen und sich dabei unter Bräunung serzeisen.

Das Hatriumsals der Amenischenwesture, As(C,H,OO.OHa), + 2H,O, kristallisiert aus Wasser in feinen kursen Hadaln. Das Hilbarenle, As(C,H,OOOAg), füllt auf Zussin von Hilbareikset zu einer mit Ammoniak neutstellsterten Idpung der Haure als veinzeinfeur, schwich gelblisier Hielensblag aus, der zu einer brünnlichen, spröden Mann eintracknet [La Opato, A. 200, 80—20].

2. Terilare Arsindihalogenide, -perhalogenide und -oxyhalogenide.

- a) Mit Kohlenwasserstoffresten.
- a) Mit fetten und eromätischen Badikalen.

Diese Körper entstahen durch Versinigung von tertikren, fetterometischen Areinen mit Halogenen. Man bringt die Komponenten entweder direkt susammen oder arbeitet in einem geeigneten Lüsungsmittel, wie z. B. Petroläther. Die gebildeten Dihalogenide sind feste, kristallisierte Körper. Sie sind dadurch ausgessichnet, daß sie beim Erhitzun auf böhere Temperatur serfallen unter Bildung von 1 Mol Halogenalkyl und 1 Mol sekundärem Halogenarein:

Arakanig - Arakanig + Rhig; Arakanig - Arakanig + Rhig.

[Ar = erometisches, R = allphatisches Radikal, Hlg = Halogen].

Diese Reaktion ist, wie früher erwähnt, sur Darstellung sektmdärer, fetteromatischer Halogenarsine benutzt worden.

Tertilire, fettarematische Arsindikalegenide und -perkalegenide. Taballa 16.

Taballa 15,			
Name and Formal	Bæ.	Mingrein	Literalurangaben
Pasnyl-dimethyl-amin- dibrowid Cl-H _e (OH _e) _e AsBr ₀	196° uniae Zapa	Am thereshtesigen Plenyl-dinellyl-ania und Brun in Petrolither	Winmill, Son 161, 798
Planyl-dimethyl-arcinistra- izromid (l _e H _e (OH _e) ₁ AnBr _e	61*	Aus den Komponenten in Petrolitiker	Ebends,
Phonyl-diffshyl-nasin- dichlorid C _t H _e (C _t H _e), AcCl _e	-	Am Phonyl-dikkyl-amia and Chlor, walches lab- hadi absorbiert wird	La Coste, Michaelia, A. 161, 212
Phenyl-dikinyl-amin- dibrossid C _e H _e (C _e H _e)_AsBr _e	85° water Sec.	Ans Phonyl-dillityl-ords und Bross in Petrolither	Winmill, See 101, 780
Phonyl-dikihyl-arein-dijodid O _s E _s (O _s E _s) ₂ AsI ₂	Sers. Sers. bet 105°	Am Pharyl-ditthyl-amia and Jed in Poissiliber	Housda, S. 791
Dighesyl-Ribyl-seria- dishlerid (C,H_),(C,H_)AsCl	187°	Ans Diphenylithylauin and iroskussin Ohler	I.a Costo, Michae lia, A. 191, 198
Defoly i phony i thiny comb dishing (CH) (CH) has (CH)	148*	Am p-Telyl-phanyl-likyl- nyin und Chler	Michaelic, A. Mil, 158

β) Mit aromatischen Radikalen.

Die tertikeen aromatischen Arsine vereinigen sich meist leicht mit den Halogenen zu Dihalogeniden; man list entweder die Komponanien ohne weiteres aufzinander einwirken oder arbeitet, was gewöhnlich vorsusiehen, in einem indifferenten, wasserfreien Lösungsmittel, wie Tetrachlorkohlenstoff. Statt der Dihalogenide entstehen debei gelegentlich Perhalogenide, R.AsHig.

Die tertikren Areindihalogenide sind feste, kristallisierte Körper. Durch Binwirkung von Wasser werden sie in die Oxyhalogenide

übergeführt. Dieser Uebergang vollsieht sich biswellen außerordentlich leicht, indem manche Dihalogenide schon beim Idegen an der Luft durch Feuchtigkreitsenfnahme in die Oxyhalogenide übergehen. Ashnlich kann Berührung mit nicht völlig wasserfreien Lösungsmitteln wirken; man erhält deher gelagentlich statt der Dihalogenide ohne weiteres die Oxyhalogenide, wenn bei der Hinwirkung des Halogens auf das tertiäre Arsin Wasser nicht absolut ausgeschlossen ist. Mit Alkalien geben sowohl die Diale auch die Oxyhalogenide halogenfreie Verbindungen; und swar entstehen dabei entweder tertiäre Arsinoxyde, R.AsO, oder, in der Mehrsahl der Fälle, Arsinhydroxyde, R.As(OH), die sich erst bei höherer Temperatur unter Wasserverlust in die Oxyde verwandeln.

Triphenylanda, wobel emi Schmelsen, dann Wiedermierren der Masse einichte [La Coute, Michaelie, A. 201, 248]. Besser Mit man des Arsin in irochneten [La Coute, Michaelie, A. 201, 248]. Besser Mit man des Arsin in irochneten Tetrashlorinklanstoff und leitet Chler ein; das Dichlorid füllt dahed als weißen, kristallindsches Pulver aus, das abslitziert und mit absolutem Aether gewasshen wird. In sinist von 188° an und ist bei 204—205° völlig geschmolsen. In ist sehr vertafistieh und geht sehen durch die Fenchtigkeit der Luft in das beständigtes Oxyshlorid über [M. A. 201, 169]. Beim Kochen mit gelbem Schwefelantmentem entsicht Triphenylarsinsulfid, (Q.H.), Asti. Britist man Triphenylarsindichlorid auf 245°, so findet noch kuine Spaltung statt; bei 280° surfüllt es jedoch in Diphanylehlorarsin und Chlorbensel:

$$(G_{i}H_{i})_{b}A_{i}G_{i} \rightarrow (G_{i}H_{i})_{b}A_{i}G_{i} + G_{i}H_{i}G_{i}$$

[La Conte, M., A. 101, 242-245].

Triphonyl-arain-oxychlorid, (QH₂), As(Ol)OH. Buistaht solut leicht ass dem. Dishlerid, n.B. wenn men desselbe in Wesser löst und die Lösung verdunstet. Am besten erhält men es, indem man in eine Anflösung von Triphonylarsin in kluf-lichen Chlorofern Sistem et verdrängt und mit wanserfreien Asther bis-ern Trübung verseinig beim Sistem erhältet sich dann des Onychlorid in schäpen, gängläubesiden Eristellen aus, die bei 171° schmelsen und in kultura Wesser und Alleghol Islaht Malich sind. Bine Platinchleriddeppelverbindung, ((QH₂), As(Ol)OH₂P(O₂), wird son dem Kon-

ponenien in alkoholisch-salmaurer Löurng exhalism; galbe Hadalu vom Sm. 180—182°. Verseint man die Löurng des Oxyahleride mit Kalinmehremat, so fällt ein Oxyohromat von der Zonnungsseinung (O₂H₂)₂As(O, OrO₂H)OH als gelbreiter Ministruchlag aus [M., A. 201, 169] 185].

Triphenyl-arsindibromid, (C_iH_i), AsBr_p. Durch Einwirkung von Brom auf Triphenylaush in Tsimahlarkohlensioff. Man übersehiskist die entitirita Lösung mit absolutem Asthor, weranf sick beim Stahen des Dilmunid in weißen Kristallen absolutet. Mr beginnt bei 165° au sinturh und ist bei 215° geschmehen; wie das Ohlarid ist en kristal verhaderlich [M., A. 201, 163].

Triphenyl-arsintetrajodid, (C_eH_e)_eAsJ_e. Am Triphenylamin und Jod in wusserfreiem Lösungumitiel esistekt statt des Dijodide stats des Perjodid obiger Zesunumenstisung. Man arbeitet in Teknshlorkohlenstoff und überschichtet, zweeks Abenheidung des Produkte, mit trockmen Asther. In resultieren große, stahlbisms Nadaln vom Sm. 148—144° [M., A. SEI, 164].

Triphenyl-arsindibromid-dijodid, (C₂H₂), AsBr₂I₂ Durch Immumenbringta antispreshender Mangen der Komponenten in Chloroform und Zumin von Asther. Gelbrein Radeln vom Sin., 120—121° [los. etc.].

Hamologo, tertiliro, arematische Arzindikalegenide, -perkalegenide und -exphalegenide mit Kohlenwassersteffresten.

Taballa 17.

Tabella 17.				
Name und Formal	Bm.	Blifugavia	Literatur- angaben	
Phenyldi-p-tolyl-zmindiohlorid (C,H,)(C,H,),AsCi,	von 186° sz., bei 194°	Ans Phenyldi-p-inlyl-szala and Chier in Chloreform	Michaelie, A. SKI, 198	
Verbindung mis PiCl.	901°			
Phenyldi-p-tolyl-amin-oxychlorid (C,H _e) _e (C,H _e)AsGl(CH)	148—148	Aus dem Diehlorid deruh Frenchtigkeitensfreibes un der Luft	Ebende, 8, 194	
Phenyldi-p-tolyl-azzin-oryhruzid (O ₄ H ₄) ₂ (O ₄ H ₇)AsBr(OH)	_	Man addiert Brun un Phanyl-di-p-tolykusha und mini das Produkt dat Luft- frachtigheit um	Ebenia	
Tri-p-tolylardn-dishlorid (O,H _e),AsOl _e	998-600	Aus Tritolylanda und Chlor direkt oder in Chlorofura, besser Tetrachlerkohlen- stoff	La Coste, A. 208, 27 Michaelis, A. 221, 209	
Tri-p-tolylarmin-carychlorid (C,H _e),AsOl(OH)	1884	Beheidet eint zur der heifi berutinten, wißeigen Lötung des Dicklorich beim Re- kultun sos	M., A. 981, 202	
Tri-p-tolyisesta-dilarestid (C.H.),Asile,	brī.	Ans Trimlyinein v. Brom in Teleschlorichlumstoff v. Ensain von abs. Asther	Bende, 8, 208	

' Name and Formal	ßm.	Bildengawales	Libertier- engaben
Tri-p-tolylands-dijodid (C _t H _t _t) _k ÅaJ _s	172°	Beim Verminhen sehr ver- diunter Lieungen der Komponenien in Tekra- ehlerkohlenstoff und Zumin von Auther	Ibenda
Tri-p-inlylamin-teknjodid (0,H ₁),AsJ,	1.68*	Durch Minwirkung von mehr als 2 Atomen Jod auf Tritolylandn	Monda
Tri-sa-tolylamin-czychlorid (C,H _z)_AsCl(OH)	205*	Analog der para-Ver- bindung	France , B. \$17
Tri-m-tolylamin-caybromid (C,H ₂),AsBr(OH)	190*	Beim Verdunsten einer Lüsting von 1 Mol Amin und 1 Mol Brom in Ohlorefurm	Nomda, 8. 218
Tribe ony larmin-oxymblorid (C,H, OH,),AsOl(OH)	169168	Aus Tribensylandsoxyd und verdinniar Salmaure	Michaelis, Pactow, A. 200, 71
Tribennylands-caybresid (C _e H _e : CH _e), AsHr(OH)	198—190	Am Tribersylerdactyd und Browwassenjoffsiure	Hounda, 8. 79
Tribensylamia-dijedid (C _e H _e , CH _e) _p AnJ _e	95*	Durck Zessis von Jod- wassersieffikure zu einer Läsung von Tribensyl- arsinonyd in Alkohol	Bends
Tribensylamin-czyjodki (C _e H _e UH _e) _e AsR(UH)	78*	Beim Umkristellisteren des Dijodide ens Allmhal. Am Tribensylanda und Jod in gewühnlistens Asther	Mbenda
Phonyldi-(2,4-dimethylphonyl-) anis-dichlorid (O,H _a)(O ₂ H _a) ₂ AsOl ₂	176*	. :_	Michaelis, A. 851, 984
Phonyldi-(8,4-dimethylphonyl)- arain-caysislerid C,H,(C,H,),AsOl(OH)	186*	_	Mounds
Phonyidi-(2,4-dimethylphonyi)- amin-teirajodid QH ₂ (O ₂ H ₂) ₄ AsJ ₄	197*	_	Phonds, S. 225
Tri(2,5-dimethylphonyl)-erain- dichlorid [(CH_),D,H_],AsOl ₄	-		Bhends, 5, 988
Phonyldi (1,4,5 trimethylphonyl)- erendishlorid (C,H _e)(C,H ₁₂),44Cl ₄	21.7°	Die Lösung des Tripseudo- cupyl-traine in Teirnehler- isohlensielf wird mit Chlor- gestifigt und mit Anther verseint	Ebenda, S. 200

والمتراوات والمتراوات والمتراوات والمتراوات والمتراوات والمتراوات	_		
Hame and Formel	Gen.	Bildungsweise	Literatur- angaban
Phenyldi-(2,4,5-irimethylphenyi)- ardn-oxychlorid O _p H _z (O _p H ₁₁) _p Az(II(OH)	178—175	Die Lösung des Tripsende- eunyl-arsine in gewöhn- liekem Chloroform wird mit Chlor behandelt	Michaelis, A. 221, 230
Phenyldi-(R.4,5-trimethylphenyl)- arainoxybromid C,H _e (C,H ₁₁) ₈ AsBr(OH)	177*	-	Rhends
Phenyldi-(2,4,5-tzimethylphenyl)- arzladijodid O _p H ₀ (O _p H ₁₁) ₂ AaJ ₂	168,5°	Am den Komponenten in Tetrachlorkohlemioff	Fhenda
Phonyidi-(2,4,5-trimethylphonyl)- armonyjodid (U,H ₄)(U,H ₁₁),4aJ(OH)	158*	Durch Verminen der heißen alkoholischen Lösung des Dijodide mit Wasser bis aur eintretenden Trübung	Ebends, 8. 291
Tri-(2,4,5-trimethylphenyl)-arms- dibrossid [[OH ₀),O,H ₀],AsBr ₁	294—205*	Aus Tripesudommylamin und Brom in Bemel- Petrolither	Ebenda, 8, 228
Tri-(2,4,5-trimethylphonyl)-amin- exybroundd (O,H _{1,1} ,AaBr(OH)	106°	Derch Wantermais sar alkoholisahen Lüsung das Dibromids	Ebenda
Tri-(3,4,6-trimethylphonyl)-crein- oxychlorid (C,H ₁₁),4sO(OH)	100*	Man verdumist eine mis Chler gestätigte Läung von Tri-mmitylande	Ebenda, S. 225
Tri-(2,4,8-irimethylphonyl)-arsin- dibromid (O,H ₁₁),AsBr ₃	987*	Man fügt Brom sa einer Lösung von Tri-masiiri- arsin und verdanstab	Hends, S, 200
Tri-(4-Likylphenyl)-amindisklorid (C,H,, C,H,),AsCi.	946*	1	Bhenda, B. 967
Tri-(4-lithylphenyl)-amindibromid	818.	-	Jibenda.
Trl-(4-isopropyiphenyi)-exsis- dishlorid (C _p H ₁ , C _p H ₂) _p AsCl ₂ ²)	276*	Ans Tri-p-camylamia und Oblor in Obloroform	Monda, 8, 198
Tri-(4-isopropylphenyl)-arela- dibroschi (O _p H ₁ , O _p H ₂) ₄ AsHr ₂	1480	Interrephend dam Disklorid	Bhenda.
Tri-(tert-butyiph myl)-arain- dichlorid [(CH ₂) ₂ O.O.H ₂] ₂ AsOl ₂	Sthr hoch	Man Islint Chlor in sine Chlorofhimkung yen Tri-(mrbelylphony)arris	Bonds, 8. 942

[&]quot;Yerbindet sich in alleshelischer Litzung mit Pfeidschlorid sp. [(C.H., C.H.), A.O., L.PtOL.

Hame and Formel	Sim,	Hildungs welco	Literatur- angaban
Tri-(tert-buty)phenyi) arata-oxy- ehlorid [(OH _e) _e O .O _e H _e] _e AsO(OH)	_	Man leitet Chlor in eins Löung des Areins in alkoholh pläigem Chloroform	Michaelia A. 181, 96
Tri-(1-maphiyi)-aminininabrossid (C ₁₀ H ₂) ₂ AnHr ₄ ")	190*	Ans Tri-e-naphiylamin mit übersehitselgen Brom	Hende, S. 944
Tri-(1-nephty!)-arrintstracklorid (C ₁₀ H ₁) ₀ AsCI ₀	144*	-	E benda
Tri-(1-maphtyl)-mainoxybramid (C _{in} H _{ale} Anthr(OH)	188*	Ans Trinsphtylamin in Bemol and Brom bel Gegenwari von währigem Allenhol	Phendn
Tri-(hiphenyi)-arain-dishlarid (O _a H _g , O _a H _a) _g AsOl _g	362*	Aus den Komponenten in Tetrachlorkoh lenstoff	Letter- mann, Dim, Rostock 1911, 8, 99
Tri-(biphenyi) scain-oxychlorid (O _s H _a , O _s H _{alp} AsOl(OH)	96*	Ans Tri-(sipherayl)-amis and Chlor in k-Rufsishan Chloroform	Bhanda, 8, 98
Tri-(hiphenyl) emin-dibromid	106*	Betspreehend dan Dieklorid	Bhends, 8, 94
Tri-(siphenyi)-amin-axyleramid	145° [absteré bel 90°]	Analog dam Omyshlorid	Bends, 8, 25

b) Tertibre Arsindihalogenide und -oxyhalogenide mit substituierten Kohlenwasserstoffresten.

a) Mit Nitrogruppen.

Diese Körper entsiehen analog den nicht aubstätnierten Verbindungen durch Einwirkung der Halogene auf die entsprechenden Areine.

Trinitro-triphonylarsin-dibromid, (MO₁, O₂H₁),AnBr., Fallt als rotgaller Medershing ant, were men eine Löung von Trinitro-triphenylarsis in alkoholfreien Chloroform mit einer ebensolehen Löung von Brom verseist. Die Verbindung sehnikat bei 204° und ist leicht Belieh in Messig [Michaelis, A. 861, 181].

Trichlor-brinibro-briphenylarein-dichlorid., (HO₂, QH₂OI), AcQ₂. Man lattet in eine Löung von Tripikro-iriphenylarein in alkeholdreien Ohloroform Chlor bis sur Skittigung ein. Bei Enguren Sinken arheiden afeh welle Kristalle von obigur Ennumensatung ab, die bei 208° sekualeen und sieh in Messeig leicht lösen.

⁷⁾ Das Dibromid 1886 sich wiede rein erhalten; descelbe gilt für das Tri-(9-asphipi)-mindibromid [los. cit. H. 247].

Aus Trishjor-trinitro-triphenylands and Brom estataht Trishlor-trinitro-triphenylarsindibromid, (SCo. C.H.O), AsBr., das bei 200° schmiks und nur in

Massaig 18shich int [M., A. 681, 181-186].

Trinitro-iri-p-tolylareindichlorid, (RO₂, O₂H₂), AsO₂. Leitet man in eine Löung von Tri-p-tolylarein in Chloroform Chlor ein, so gestekt die Flüssigkeit sit einem Brei des Dishloride, des aus Alkohol-Chloroform umkristelliteier) wird. Sm. 170° [M., A. 201, 215].

β) Mit Carboxylgruppen.

Die hierher gehörigen Verhindungen sind durch Einwirkung der Halogene auf die entsprechenden Arsine oder der Halogen wasserstoffshuren auf die entsprechenden Arsinoxyde (s. d.) erhalten worden.

4-Carboxyphenyl-dilthylarein-oxychlorid

Man unterwirft p-Tolyl-dikthylarsin der Oxydation mit Kaliumpermenganat. He enisishi sunishes das enisprechende Arsinoxyd, dann wird bai l'ingerer Digestion die Methylgruppe in Carboxyl tibergeffihrt. Im Filtrat vom Brannstein befindet sich also p-Carboxyphenyl-diffthylarainoxyd, (OOOH, C.H.)(C.H.) AsO, das sich durch Uebarattigen mit Salssiture in das Oxychlorid von ohiger Zosammenschung verwandelt. Man dampfe sor Trockes, extrahlers mit absolutem Alkohol und vardampfe wieder. He resultiert ein Syrup, der beim Mrkelten kristellinisch erstarrt. Zur Reinigung nimmt men in absolutem Alkohol auf und fällt mit trockenem Asther. Des Oxychlorid bildet kleine weiße Kristalle vom Sm. 162°, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht, in Asther nicht löglich. In entsicht auch, wenn man in eine Chloroformlögung von 4-Carboxyphenyl-ditthylarsin (s. d.) Chlor leitet, das Lösungsmibbel verdantoft und den Riickeined aus Alkohol umkristallisiert; als Zwischenprodukt bei dieser Derstellung ist das Dichlorid anzunehmen. das schon durch die Luftfeuchtigkeit in des Oxychlorid übergeht.

Mit Quecksilberehlorid versinigt sich die Substans zu der in Wasser sehwer Milishen kristellinischen Doppelverbindung:

$$(OOOH.O_{a}H_{a})(O_{a}H_{a})_{a}A_{a}OI(OH), HgOI_{a}I$$

disselbe schmilm bei 182º [Michaelis, A. 230, 806-808; 810].

4-Carboxyphemyl-dikthylarsim-oxybremid,

(DOOL, CH)(CH),ABr(OH).

Ans 4-Carbonyphenyl-dillihylamin und Brom in Chloroform, Verjagen des Lösungsmittels und Umkristellisische des Rückstands uns Alkohol. Welfe Nadeln vom Sp. 144—145° [M., 4. 220, 210].

4. Carboxyphenyl -dikthylarsizoxyjodid, (COOH. C.H.)(C.H.), AsJ(OH).
Darsiellung analog der des Oxykronids. Branes Biltishen vom Str. 84. [los. etc].

Die folgenden drei Verbindungen sind aus den entspreckenden Aminoryden durch Einwickung von gestörmiger Salauture bei Gegenwart von Alkehol schalten worden; dabet wird gielekseitig das am Amen gehundene San erstoffatom durch awei Atoma Ohlor ensist und die Garboxylgruppen verestert.

Asthylester des 4-Carbony-triphenylarsin-dichlorids, Diphenyl-

benzareinskure-kthylester-chlorid,

Man leitzt in eine alkoholische Lösung des 4-Carbeny-triphenylandsonyde Saksalmegas bis zur Skittigung ein. Behn Verdunsten der Lösung kristallisiert die Verbindung in aublisen, weißen Kristallen, die bei 183° aubmehnn [Michaelis, A. 201, 191].

Dikthylester des 4,4'-Diearboxy-triphenyl-arsinoxyds, Phenyl-dibensarsinakure-dikthylesterehlerid, Cl₂As(Cl₂H₂)(Cl₂H₂. OOOC₂H₂). Man suspendiert des fein serriebene Disarboxy-triphenylarsinoxyd is Alkohol und leitst gashinnige Balankure bis ser Skittigung ein, wobel alekald Literug erfolgt. Hun wird die Haspimenge des Alkohols abdestilliert und der Rest im Emiscator verdunket. Der Rückstand Hafert durch Umkristallieleren aus Alkohol feine, warsenförnig sastnandergelagerte Hadeln, die die obige Emstmussestung besitzen und hei 176° sehmelsen [M., A. 251, 198].

Asthylester des 4-Osphoxy-diphenyl-p-tolylarsin dichlorids, Phonyltolylbonsarsinskure-esterohlorid.

Die Darstellung aus dem 4-Gerborydiphenyl-p-tolyisminonyd veritärit völlig annleg derjenigen der verbesokrisbenen Substans. Des Produkt ist sehr hygronkopisch, leicht löstich in Alkohel und sehnelles bei 84° [M., A. 881, 200].

8, Tertifire Aminhydroxde und -oxyde.

s) Mit Kohlenwasserstoffresten.

Lift men auf die tertifren Areinhalogenide oder -omyhalogenide Alkalien einwirken, so wird das Halogen heransgenommen; es entstehen tertifre Arsinhydroxyde, R_pAs(OH)₂₁, die über Schwefalsture langsem, beim Erhitsen auf es. 100—120° rasch I Mol Wasser verlieren und in die tertifren Arsinoxyde, R_pAsO, übergehen. Bisweilen führt die Behandlung der Halogenverbindungen mit Alkalien auch unmittelbar su den Oxyden. Statt von den fertigen Halogenverbindungen auszugaben, kann man deren Isolierung auch emparen, indem man des entsprechende Arsin sunichet mit Halogen (meist Brom) und darauf mit Alkali behandelt.

Die so erhalienen Arsinbydroxyde baw. -oxyde besitzen schwach besische Bigunschaften. Namentlich mit Selpetarsture bilden sie gut cherakterislerte Oxynitzate von der Zusemmenselsung

Man erhält dieselben, indem men das Hydroxyd (Oxyd) in verdünnter wäßriger Selpetsrafure nötigenfalls unter Brwitmen löst; beim Stehen oder Einengen scheiden sie sich dann in fester Form ab. — Manche Arainoxyde gehen durch Schwefelwasserstoff in die entsprechenden Sulfide (s. d.) über; nassierender Wasserstoff reduxiert die Oxyde zu den Arainen.

Triphenylarsin-hydroxyd, (OgHa), As. (OH),.

Man kocht Triphenylarein-dichlorid längere Zeit mit Wasser oder besser mit verdünntem Ammoniak; beim Eindampfen kristallisiert das Hydroxyd [La Coste, Michaelis, A. 201, 245]. Oder man setzt zur wäßrigen Lösung des Dichlorides oder Oxychlorides Ammoniak, filtriert den Niederschlag nach einiger Zeit ab und kristallisiert aus Wasser um (Michaelis, A. 231, 164]. Nach Philips [B. 19, 1082] kann man auf die verherige Isolierung der Halogenverbindungen versichten, indem man Triphenylarein in Biesenig mit Brom versetzt und darauf mit tiberschüssiger Natronlauge behandelt. Triphenylareinhydroxyd bildet weiße Nadeln vom Sm. 116-116°; es ist mäßig löslich in Wasser, leichter in Alkohol, schwerlöslich in Aether. In Alkohollösung gibt es mit Schwefelwasserstoff glatz Triphenylarsin sulfid (s. d.); naaslerender Wasserstoff reduziert das Hydroxyd sum Triphenylarsin.

Dampft man eine Lösung von Triphenylarsinhydroxyd (oder -oxyd) in konzentrierter Salpetersture auf dem Wasserbade sur Trockne, so hinterbleibt das Nitrat, (C₂H₄)₂As(NO₂)₂. Strahlig angeordnete Kristalle vom Sm. 99—100°, durch Feuchtigkeit Isicht veränderlich [M., A. 891, 165]. Das Oxynitrat, (C₂H₄)₂As(OH)(O. NO₂), wird erhalten, wenn man zu einer Lösung des Hydroxyds in Wasser Salpetersäure setzt; beim Stahan oder Rindampfen scheidet sich die Verbindung dann in Nadeln vom Sm. 160—161° aus [Philips, B. 10, 1088; M., A. 891, 165].

Triphenylarsinoxyd, (O.H.), AsO.

Entsteht aus dem Hydroxyd durch Wamerverlust beim Stehen über Schwefelsture oder schneller beim Erhimen auf 105—110°. Das Oxyd schmilst bei 189° [La Coste, M., A. 201, 244; M., A. 221, 164—165].

Diphenyl-p-tolylarein in Misseig, flyt Brom kinen und erhitek die Lösung des gebildeten Diphenyl-p-tolylarein in Misseig, flyt Brom kinen und erhitek die Lösung des gebildeten Dipromide mit überschäniger Kalikange. Des durch Kristalliestion geroluigte Hydruxyd schmikt bei 68° und ist in Alkohol schr leicht löslich. In viel verdümster Belpeterstere löst es sich beim Richiuse auf; beim Richalten kristallieset des Oxynitrat, (O₂H₂)₂(O₂H₂)An(OH)(NO)₂, in langen, noch etwas gelb gefärbten Madein. Durch Aufnehmen in Alkohol und Komis von Asther wird es wellt exhalten und schmikt dann bei 195° [M., A. 201, 188].

Hemeloge, tertifire Arsinkydroxyde und -exyde mit Kohlenwassersteffresten. Tabelle 18.

Name und Formel	lim.	Büdungreien	Literator- angaban
Pasnyldi-p-tolylszalaszyd O _b H _a (O _b H _a) _a AsO — Ozyzdiena O _b H _a (O _b H _a) _a As(OH)(SO _b)	94°	Ans den Halogenverbin- dungen mit Alkali Durch Lösen des Oxyds in helfer verdünster Halpeisrakure	Michaelis, A. 821, 194
Tri-p-tolyl-arminhydroxyd (C,H _e) ₃ As(OH) ₃	96*	Durch Zonais von Alkali sur wäßzigen Lösung des Chlorids oder Oxychlorids	Ebenda, B. 208
T ri sa toly)-arminoxyd (U,H ₁) _a AsO	170*	Tri-m-tolylamin wird suc- camive mis Brow und Raisvalange behandels	Ebenda, 8. 218
Tribersyl-archomyd (O ₄ H ₆ , OH ₂) ₆ AsO	219—220*	Ans dem Tribunyl- ardadishlorid baw, -oxy- oblorid') mit Alkalian	Michaelia, Paetow, A. 200, 64 und 60
Oxymical (O.H., a OH.),A.(OH)(AO.)	170° unier Zera.		Hbenda, B. 78
Parayidi-(2,4-dimethyiphenyi)- aminhydrenyd (C,H,)(C,H,(OH,),),As(OH), Oxystieni	112°	Ans den Halogenverbin- dungen durch Albali	Michaelia A. 861, 225
Pamyldi-(9,4-dimethylphenyl)- szdamyd C _e H _e (C _e H _e) ₂ AsO	190*	Ans dem Hydrunyd durch Eridinen	B)ends
Tri-(8,4-dimethy)phenyi)-amin- hydroxyd [O,H _e (OH _e)]_As(OH) _e	-	Ane dam Dibromid durch Bekandela mit Alkali	Mbenda, B. 201
Tri-(3,4-dimethylphenyl)-arsin- czyd (C,H _a),4sO		Am den Hydroxyd durch Heisvinstra	Bbenda
Phonyldi-(2,4,5-brimethylphonyl)- szakalydroxyd (0,H _a)((0,H _a (OH _a),1,A _a (OH) _a	118—114	Am des Halogenverbin- dungen mit alloholitehen Kali	Ebenda, '8. 221
Phonyldi-(2,4,5-trimethyl-phonyl)- eminonyd C ₄ H ₄ (C ₄ H ₁₁) ₄ AsO	100,5*	Aus dam Hydroxyd durch Entwissers	Ebenda
Tri-9,4,5-te-imethy/phony/)-armin hydraxyd [O ₂ H ₂ (OH ₂) ₂ ,4a(OH) ₃ + 4 H ₂ O	_	Ans dem Dikromid oder Oxybromid darch alko- holisches Kali	Ebenda, B. 988

Ygl. Merst. den Abschutte über Dibensylvenheikure, B. 176, 174.

Name and Formal	Sm.	Bildungreeise	Liberatur- engaben
Tri-(2,4,5-trimethy)phenyi)-amin- oxyd (C,H ₁₁),4sO	997— 99 8*	Aus dam Hydroxyd bei 190*	Michaelia, A. 201, 6, 208—220
Tri-(4. Shylphenyl)-aminhydrusyd (C ₆ H ₄ , C ₆ H ₆) ₆ As(OH) ₆	180*	_	Wounds, 8. 227
Tri-(4-isopropylphenyl)-azsinoxyd (C _p H ₁ , C _p H ₁) _p AsO Oxynlical	199° 147°	Derjenigen der komologen Verbindungen eni- sprechend	Mbenda, fl. 196
Tri-(tert,-bedylph myl)aminoxyd [(OH ₂) ₂ O.O ₂ H ₄] ₂ AsO	Oberhalb 860°	Ans dem Dichlorid mit Water	Hends, 8, 249
Tri-(1-naphiyi)-areinhydroxyd (C _{1s} H ₂) ₈ As(OH) ₃ + % H ₂ O	Oberhalb 800°	Aus dem Brumid oder Oxybromid darch alko- holisches Kali	Shanda, 8. 945
Tri-(1-maphiyi)-aminoxyd (C ₁₆ H ₇) ₂ AsO	_	Durch Brwitzmen des Hydmuyds and 110°	Ebenda
Tri-(2-maphiyi)-aminoxyd (O _{te} H _{1)b} AsO	_	Ane dem Dibromid mit allmholisshem Kali	Boards, 8. 947
Tri-(tiphenyl)-eminosyd (U _p H _q , O _p H _q) _p AsO	264*	Am den Halogus- verbindungen mit Ameeniak	Letter- mann, Dist., Restock 1911, 8. 98

b) Tertilire Arsinoxyde und -hydroxyde mit substituierien Kohlenwasserstoffresten.

a) Mit Nitrogruppen.

Zur Gewinnung nitrierter, tertilirer Arsinoxyde ist es am sweckmildigsten, von den entsprechenden tertiliren Arsinen ausungehen und diese mit Selpstersture zu behandeln; es findet dam in einer Operation Oxydation am Arsen zum Arsinoxyd und Nitrierung der aromatischen Kerne sintt. Durch Bingleßen in Wasser werden die Reaktionprodukte isoliert.

Trinitro-triphenylarsinoxyd, (NO. C.H.), AsO.

Man behandelt Triphenylarsinhydruxyd eder sinfacher Triphenylarsin mit Selpeterschwefelsture und gleßt, die noch warme Masse in viel kaltes Wesser. Das susgeschiedens Bohprodukt wird sweimel mit Alkohol angekocht und ist dann schon fast rein. Man kann es durch Lösen in Hisessig und Verseisen der Lösung mit Alkohol unkristellisieren. Es bildet dann schwach gelb gefürbte Kristelle vom Sm. 254°;

phosphozige Sture redusiert sum Trinitro-triphenylarsin, nassierender Wasserstoff sum Triamino-triphenylarsin [Philips, B. 19, 1088; Michaelis, A. 331, 180].

Hin Trinitro-triphenylarsinoxyd (oder-hydroxyd?) ist auch im D.R.P. 254885 beschrieben, und swar wurde es erhalten durch Hinwirkung von Dinitro-diphenylarsin-hydroxyd, gelöst in der Equivalenten Menge Naironlange, auf p-Nitro-isodiasobensolnstrium. Die Reaktion verläuft nach der Heichung:

 $BN: N.OH + R_aAs.OH = R_aAsO + N_a + H_aO_b$

und entspricht der Bildung primärer Arsinsturen aus Diesoverbindungen und arseniger Säure, selrundärer Arsinsturen aus Diesoverbindungen und primären Arsinoxyden (vgl. 4, 4'-Dinitro-diphenylarsinslure). Das Trinitro-triphenylarsinoxyd ist in Wasser, Alkohol, Natriumkurbonst unlöslich, in Natronlauge mit braungelber Farbe löslich; es verpufft beim Erbitren.

Trieklor-trinitro-triphenyl-arsinoxyd, (MO₁, O₂H₂O)₂AsO. Enistable con dem Dichlorid mittels konsentrierter Kalilange. Welfe, kristellinische Mane vom 8m. 267°, schwer itelich in Alkehol. Phosphorige Sinre reduxiert som enterpreshanden Amin [M., A. 681, 188].

Trinitro-tri-p-tolyl-arsinoxyd, (NO₅, C₆H₅, CH₆), AsO. Man trigt Tri-ptolylardn sater Kühlung in Halpsterschwefalsture ein und gleft das Gamisak in Wasser. Die in weißen Moskun ausgeschiedene Ritroverbindung wird durch Unkritallisieren aus Allmhol (Tierkohle) gereinigt. Große, galbe, stark Hahibrechenda Kristelle vom Sm. 212°, unlöstich in Asther, leicht Rutich in Hassig, seinwer in kultum, siemlich leicht in keißem Allmhol, Phosphorige Riture reduziert som Trinitro-, namierunder Wasserinff som Trinnino-kritolylarein.

Trinitro-tritolylarsin-dinitrat, (MO₂, O₁H₂)₂As(MO₂), wird eriskten durch Minirages von Tritolylarsis (5 g) in ein Gessisch von renchender Salpetarsiure (20 cm) und rauchender Salvetolalure (40 cm) und Mingiafen in kaltes Wasser. Man kocht den Mioderschlag mit Alkohol aus und kristallisiert dann zweimel aus Mioseig um. Fist welle Kristelle vom Sta. 265°; durch Ministen mit Kalllange estatekt das verbesskriebens Trinitro-tritolyl-arminoxyd [M., A. 821, 211—213].

Trinitro-phenyl-di-(9, 4-dimethylphenyl)-arsinoxyd,

 $(HO_1, Q_1H_2)(HO_1, Q_1H_2(GH_2)_1A_1O_1$

Am Phonyl-di-m-nylylamin and Salpotanekwelelekure. Schwisch gelbe Kristelle (san Alkohol) vom Sm. 245° [M., A. 231, 225].

Trinitro-phenyl-di-(8, 4, 5-trimethylphenyl)-arsinoxyd,

(MO₁, Q,H,)(MO₂, Q,E(QH₂),LA±O,

Aus Phenyl-di-paradosumylarda und Salpetersekwalukture. Hallgalbe, kristalliniseks Krustas (aus Allrohol) vom Sm. 168° [M., A. 861, 228];

Trinitro-tri-(4-Sthylphonyl)-arsingxyd, [NO₅. O₅H₆(O₅H₆)]₆AsO. Kristalle am Alkahal van Sm. 223° [M., A. 261, 267].

Trinitro-tri-(4-isopropylphonyl)-arsinoxyd, [HO₂, C₂H₂, CH(CH₄)]₂AsO. Am Triomylamia and Supetamehvetthikura miter galindom invitrees. Eleino, galhilohveifio Hadala (sus Alkohol), die bei 245° unter Egenstung submalaen [H., A. 331, 237].

β) Mit Aminogruppen.

Micklethwait (Soc. 95, 1478—76) durch direkte Synthese erhalten haben. Sie brachten Arsentziehlorid (150 g) und überschüsiges Anllin (750 g) in Benzol- (oder Toluol-)Lösung susammen, kochten 50 Stunden und ließen dann noch 8—8 Wochen, vor Feuchtigkeit geschüst, stehen. Nun wurde mit Soda übersälligt und das unvertuderte Anilin usw. durch Wasserdampfdestillation entfant. Hierbei blieb ein handger Rüchstund (es. 22—25 g), der in Benzol galöst wurde. Beim Verdunsten dieser Lösung schied sich sunfehet eine kristellinische Verbindung ab, die nach mehrfachem Umkristellisieren aus Benzol farhlose Nadeln vom Sm. 189° bildete. Die Zusemmensetzung entsprach der empirischen Formel

Ca.H., N.Ası

die Konstitution ist möglicherweise

O.H., NH. O.H., As(O.H., NH.), oder O.H., NH. O.H., As(NH. O.H.), O.H., NH.,

Die Bensoylierung führte zu einem Dibenzoylderivat, ferblose Tafeln von fim. 221-222 .

Die benselische Mutterlange von der kristellinischen Verbindung (Sm. 189°) ergab beim starken Einengen ein Triamino-triphenylarsinoxyd, (NH₂.O₂H₄)₂AsO, als amorphe, in Chloroform leicht Keliche Masse. Nach diversen Umfällungen erweichte dieselbe bei 60° und sorsetzte eich unscharf bei 108°.

Das in Wasser sehr leicht löstiebe Triehlorhydra's dieses Triaminotriphenylarsinexyds, (HCl, RH₂, C₂H₂)AsO, fiel ule graner, amorpher Riederschieg ses, als men in die Bestrollieung der Been Selectureges einleitete. Das Chloroplatinat, SH₂PiOL, 2 (RH₂, C₂H₃)AsO, stellie eine amorphe, gelbe, in Wasser wurde, in Salmstare unlöstiebe Substans des. Weiter wurden erhalten Triacetaminotriphenylarsinexyd, (C₂H₃O. EH. C₂H₃)AsO, granes Pulver, das bei 180° dunkel wird und sich bei 140:—180° unseherf sersetet, und Tribensoylaminotriphenylarsinexyd, (C₃H₃, OO. NHO₃H₃)AsO, heilbrannes Pulver, Sm. maskerf bei 180—140°.

7) Mit Bulfogruppen.

Brhitst man Triphenylardin (2 g) mit Schwefelekure (20 g), so erfolgt suntchet Oxydation sum Triphenylardinoxyd, weitschin testen drei Sulfogruppen ein. Die gebildste Triphenylardinoxyd-brisulfosture kann als Bariumsals [OAs(C.H.SO.).].Ba, isoliert werden. Leisteres stellt ein weifes oder weifestiiches, kristellinisches Pulver dar, das in Wasser leicht lüslich ist [Michaelis, A. 221, 186].

8) Mit Carboxylgruppen.

Unterwirft men solche tertillen Arsine, deren erometische Karne aliphatische Settenkeiten aufweisen, der Oxydation, so erfolge die Hinwirkung symichet am American; unter Anlagerung von 1 Atom Senerstoff wird das entenrechende Arsinoxyd gebildet. Bei furigesstater Digestion worden dern ench die eliphetischen Seitenketten engegriffen und su Carbonyl onydiani, wedurch Carbonsauren der Arsinonyde anistahen. Der letztere Vorgang verläuft säufen weise; durch passende Wahl der Bedingungen kann man daher sowohl erreichen, daß nur ein Teil der Seitenketten oxydiert wird ("pertielle Oxydation"), als anch daß samtliche Settenketten in Carboxyl varwandelt werden ("totale Oxydation"). Oxydationamittel dient Kaliumpermanganas, mit dem man die betreffunden Areins in wildriger Lösung baw. Suspension digeriers; nach beendeter Reaktion filtriert man vom anegeschiedenen Braunstein ab und fällt aus dem - nötigenfalle eingeengten - Filtrat die gebildete Carbonskure durch Zuseig von Mineralature ens. Hin Uebelstand bei der Verwendung des Kaliumpermanganats ist, daß die Reaktionsdaner nicht selten trots Elinhaltung einer Temperatur von ca. 50-60° eine sehr lange ist (mehrere Wochen). Schneller gelangt man sum Ziel, wenn man, wo anglingig, die Oxydation durch Erhitsen mit Salpeters Lure (D. 1, 2) im Rohr bewirkt.

Die so erhaltenen Carbonaturen sind in Wasser im allgemeinen siemlich wenig löstich; reichlicher lösen sie sich meist in Alkohol, sehr leicht in den Alkalien unter Bildung der entsprechenden wasserlöslichen Salen.

Monosarbonsauren.

4-Carboxy-phenyl-dilthylarsinoxyd, Dilthylarsinoxydbenzoslure, (COOH.CaHa)(CaHa), AsO. Usber Darivate disser Verbindung vgl. S. 200, 201.

4-Carboxy-triphenylarsinoxyd, Diphenylbensarsinshure, (COOH. C.H.)(C.H.),AsO.

Diphenyl-p-tolylarsin (10 g) wird mit Kaliumpermanganat (18 g) bei 60° oxydiert (Daner 4—5 Woohen). Das Filtrei vom Braunstein wird fast neutralisiert, auf die Halfte konnentriert und von Vermenwinigungen abfiltziert; auf Zussin von Salasture fallt die Carbonature aus. Kristellinische Krusten (aus Alkohol) vom Sm. 258—254°, unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und in Alkulien, löslich in einem Ueberschusse von Mineralature. Mit Schwefalwasserstoff in alkoholischer Lösung antstaht das entsprechende Sulfid. Leitet man gasförmige Salasture in die Alkoholksung, so wird die Carboxyl-gruppe versatert und gleichseitig der Oxydenarstoff gegen 2 Atome

Ohlor susgeinuscht; es wird also der Acthylester des 4-Carboxytriphenylars indichlorida (a. d.) gebildet,

Diphenylbensarsinasures Barium, [(C,H_e),AsO(C,H_eOOO)]_Ba, weißes, in Wasser leicht Reliches Pulver. — Bilbersals, (C,H_e),AsO(C,H_eOOOAg), pulverfürmiger, Reitsmyfinklicher Riederschlag [Michaelis, A. 281, 190].

4-Carboxy-4-methyl-triphenyl-areinoxyd, Tolyldiphenylarein-

oxyd-carboneaure, Phenyliolylbensarsinaaure,

(OO,H.Q.H.)(OH,, Q.H.)(Q.H.)A=O.

Darsiellung durch "partielle Oxydation" von Phényl-di-p-tolylarsin (10 g) mit Kalimeperssanganat (12,5) bol 50—50° (Damer on 8 Wochen). Das Reaktionsprodukt ist verunveirigt mit durch totale Oxydation existendemer Diearbon-säure. Man trems mittels kalima, absolutem Alkohol, der mer die Monocarbonsfure 18st. Die Substans schmikt nicht bis 800°, in Wasser, Asther und Bessol ist sie unlöslich. Mit Sahntarogas in alkoholischer Löwing existelet der Asthylester den 4-Oarboxy-4'-methyl-triphenyl-areindichloride (a.d.).

Dan Silbersuls, (C.H.)(C.H.)AsO(C.H.,OOOAg), kristallisiert am Wasser in

feinen, leicki irikmiliek werdenden Nedeks son [M., A. 221, 198].

Dicarbonsauren.

4,4'-Dicarboxy-triphenylarsinoxyd, Triphenylarsinoxyd-dicarbonsEure, PhenyldibensarsinsEure, (OO,H.O,H.), (O,H.).

Phanyl-di-p-tolylarsin (10 g) wird der totalen Oxydation mit Kalinupermanganat (22 g) unter Zusatz von etwas Kalilauge unterworfen. Die Reaktion beausprucht bei 50-60° 8 Wochen. Das Produkt wird aus Miscesig umkristallisiert und bildet dann ein weißes kristallinisches Pulvar, das his 800° nicht schmilst, in Wasser, Aether, Chloroform unlöslich ist, sich aber in heißem Alkohol und Riesenig, sowie in Alkalien löst. Mit Sahaduregas in alkoholischer Suspension entsteht der Dikthylester des 4,4'-Dicarboxy-triphenylarsindichlorids (s. d.).

Baurss Bariumaals, [Ü,H,AsO(Ü,H,OOOH)Ü,H,OOO]],Ba, kleine, welfin, in Wasser leicht lüstiche Kristalle. — Bilbersals, Ü,H,AsO(Ü,H,OOOAg),, welfine kristallinisches Pulver. — Kupfersals, Ü,H,AsO(Ü,H,OOO),Ou + H,O, sehön bissess

Pulver, das bei 105° sein Kristallwasser verliert [M., A. 201, 196].

Disarboxy-dimethyl-triphenylarsinoxyd, Phenylditelyl-arsinoxyd disarbonekurs, (OH₄, O₄H₄, OO₄H₃, (O₄H₄)AsO. Man uninvirit Phenyldi-(B, 4-dimethylphenyl)-unin der partiallen Oxydation, inden man mit der berechnaten Mange Salpeterskurs (D. 1,2) im Rohr auf 110—170° echitat. Des Produkt bildet, ant Allphol umkristellisiert, ein sekwask gelögefizhten Pulver, des bei en 190° sekutlet und in Wesser mit sehwer, in Allphol leicht liebte ist [M., A. 201].

: Dienrhoxy-tetramethyl-triphenylarsinoxyd, Phenyldixylyl-

arsinoxyddiearbonsEure,

(TH < (OH < (OH)

Man unterwirft Phanyldi (9, 4, 5 izimethylphanyi)-arain der partiellen Oxydation, indem men 9 g des Amine mit 4,7 g fielpetendure (D. 1,2) während 12 Stenden im Bohr, Bertheim, Hantingk der erganischen Ameryarindungen. and 190—180° exhibit. Des Produkt wird durch mehrfashes Umfüllen ans Ammosinkbeung mit Selesture und derenffolgundes Umkristellisieren aus Alkohol unter Wasserzusatz gereinigt. Selestoh gelb gefürbtes Pulver, das bei 190° solmilist und in Alkohol sehr leiekt, in Wasser, Asther, Bennol ets. zieht Idulich ist [M., A. 801, 988].

Tricarbons Luren.

4,4',4"-Triesrboxy-triphenylarsinhydroxyd, Tribensarsinsaure, (00,H.O.H.),As(OH),.

Desatelling durch totale Oxydation von Tri-p-tolylaren mit alkalischer Permanganatiosung. Das Filtrat vom Braunstein wird sumitches konsentriert und daranf durch Saksaure die Tribensarsinsture als volnmindeer, weißer Niederschlag gefällt, der zu einem kann kristallinisch erscheinenden Pulver eintrocknet. Durch Verdunsten einer alkoholischen Lösung erhält man die Säure in kristallinischen Krusten; ans Aether, in dem ele beim Erhitsen etwas löslich ist, scheidet eie sieh in kleinen, körnigen Kristallen aus. Beim Erhitsen verliert die Substanz Wasser, ohne zu schmelzen, erst in höherer Temperatur wird eie bei beginnender Zerestung fitzeig. Durch Beduktion mit Jodwasserstoffigure und Phosphor entsteht Arsentribensoeskure, As.(Q.E.000H), (s. d.).

Tribensarsinsaures Kalium, OAs(C.H.,OOOK), kristallinische, leicht warmeitelieke Krustes aus Alkohol. — Calciumaals, wird aus der währigen Lösung durch Alkehol als fockiger Heisenblag gefilli, der zwischen 1 und 2 Mol. Wasser enthält; meh dem Trocken bei 180° bestieb er die Eusungenseinung:

[0A=(0,H,000),1,0=_

Dam Silbersuls scheint die Constitution (OH)(OAg)As(G,H,OOOAg), musukommen [La Coste, A. 208, 22].

Teirs- und Polycarbonsauren.

2.4.2.4. Tetraearbeny-triphenylareinonyd, Phenylareinonyddiphenyltetraearbonskure,

Man unterwirft Phenyldi-(2,4-disashyiphenyl-)erein der totalen Oxydetion, indom man mit der berechneten Mange Sulpetarulure (D. 1,5) im Robr auf 110—170° ertritet. Das Rebyerdakt wird am Alkohol undkristellisiert und schmiltet daan bei 218°. Die Stare ist in helfem Alkohol wie in heifem Wasser siemlich leicht belieh; als verbrancht bei der Titration vier Moleküle Rairon, ist also vierbasisch [Michaelia, A. 221, 226].

Tetracarboxy-dimethyl-triphenyl-areinoxyd, Phonylditolyl-areinoxyd-tetracarboxature,

Phonyldi-(9, 4, 5-irinathylphonyl-)arein (9 g) wird partiell oxydiari, index man mis finlpatersians (2,65 g von spen, 6ew, 1,2) im Rohr 19 Sinnden auf 190—180° echilisi, Das Profukt schmiks bei 218° [M., A. 201, 228]. Anhydrid des 2,4,5,9,4,5-Hexacarboxy-triphenyl-arsinoxyds (der Phenyl-arsinoxyd-diphenylhexacarboxeaure),

Man unterwirft Phenyldi-(2, 4, 5-irimethylphenyl-)arnin der totalen Oxydation, indem man je 2 g mit 16 g Salpetarslure (D. 1,2) im Rohr 18 (Sunden auf 110--180° erhimi. Die in welfen, harten Kristellen abgesekiedene Stare wird mit Wasser gewassen und aus verdünntem Alkehol umkristellisiert. Sm. 275°. Die obige Konstitutionsformel wird wahmshatzlich gemacht durch die Ensummenstening des Silberaalses, O₂₂H₁₆O₂₂As₂Ag₁₆, sowie des Aethylesters. Dieser, durch Einwirkung von alkeholischer Salzeiture erhalten, kristellisiert in seldegitzstenden Radeh vom Sm. 198°, die ahlorfrei sind und sich in verdünntem Alkeli nur bei längerem Erhitem oder Stehen Been. Die Ensummenstening entspricht der eines Dakaüthylesters des oben formulierten Auhydrids [M. A. 681, 284--285].

s) Tertibre Arsinoxyde mit komplizierterem Bingsystem.

Tricampfer-arsinhydroxyd. (C.H.O).As(OH). Hinwirkung von Amenirichlorid auf Natriumcamnfar in Toluci entstaht Dicampferargingaure (s. d.), deneben Tricampferarginhydroxyd, Man extrahiert mit währiger Natronlauge und füllt mit Mineralsilure. Der Riederschlag wird mehrmale mit wenter Benzol anseresorien. wobei Dicampferaminature surtickhlabt. Die Extrakte liefern suntchat noch eine Heine Menge dieser sekunderen Verbindung. Die braune Mutherlange wird verdampft, der Rückstand in verdünnter Natronlange galfies und sur Kristalitastion eingeengt (Tierkohle). Die Kristalle sind dicempferersinesures Natrium; ans dem Filtres falls Sture die rohe tertifice Verbindung, die durch Wiederhalung des Axicultierens mit Bensol und der Behandlung mit Neironlange weiter gereinigt wird. Ile resultiert schlieflich eine braune, amorphe Masse, die bei 110° erweicht und unscharf bei ca. 180° schmilst. Die Substanz ist sehr leicht ibelich in Benzol, Alkohol, Risemig. In Natronlange liet ale sich unter Bildung cines leicht Ballchen Balses auf. Das Silbersals, (C, H,O), As(OAg), wird durch Fallen der Lösung des Ammoniummiene mit Gilbernitest als granweißer Miederschleg erhalten. Hehitet man Triesmpferareinhydroxyd mii überschüsziger, wäßziger Natronlauge auf 180-140°, so wird es in . Campfer und Amenature gespalten [Morgan, Micklethwait, Boc. 95, 1476].

4. Tertiare Arsinsulfide.

a) Mit Kohlen wasserstoffresten.

Tertilere Arsinsulfide, R.A.S. können aus den tertileren Arsinen durch Einwirkung von Schwefel schalten werden, indem man die Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel erhitet oder auch zusammenschmikt; bisweilen führt auch Digerieren des Arsins mit (mehrfach) Schwefelammenium sum Ziel. Anderseits kann man auch von den tertiären Arsinverbindungen mit fünfwortig em Arsen ausgahen; behandelt man diese nämlich in einem Lösungsmittel (meist Alkohol) mit Schwefelwasserstoff (oder auch Schwefelammonium), so werden ebenfalls Sulfide gehildet:

$$\begin{array}{lll} R_aA_a(OH)OI + H_aS & \rightarrow & R_aA_aS + H_aO + HOL\\ (Oxychlorid) & R_aA_a(OH)_a + H_aS & \rightarrow & R_aA_aS + 2H_aO.\\ (Hydroxyd) & R_aA_aO + H_aS & \rightarrow & R_aA_aS + H_aO.\\ Oxyd & Oxy$$

Welches Verfahren einsuschlägen ist, läßt sich nur von Fall su Fall entscheiden. In sei bemerkt, daß von gewissen Arstnverbindungen die entsprechenden Suhlde in keiner Weise erhalten werden konnten [vgl. Michaelis, A. 821, 225, 229, 240, 242, 246].

Triphenylarsinsulfid, (C.H.) AsS, bildet sich bei längerem Kochen von Triphenylarsin und Schwefel in Schwefelkohlenstoff, oder leichter beim Verschmelsen der Komponenten als gelblichweiße, kristallizische Masse, die aus Alkohol umkristalliziert wird. Dieses Produkt enthalt jedoch, selbet warm men es mit kultum Asther nachwäscht, meist noch unveränderine Arein. Reines Sulfid wird erhalten, wenn man Triphenylars indishlorid mit galbem Schwefelemmonium kocht, nach volkogener Umsetzung mit verdünnige Salasture fällte und den ausgewaschenen Mederschlag aus Alkohol umkristallisiert. He resultieren so faine, suideglimannde Nadeln, die bei 162° schmelzen [La Coste, Michaelis, A. 201, 244]. Auch die Binwirkung von Schwafelwasserstoff auf eine alkoholische Lösung von Triphenylars inhydroxyd, bei Gegenwart oder Abwesenheit von Ammoniak, führt au einem reinen Sulfid [Philips, B. 19, 1082]. Triphenylargingulfid ist wicht löglich in Wasser, Aether, Schwefelelkelien, Sturen; in kaltem Alkohol löri es sich nur schwer, in siedendem sehr leicht.

Diphenyl-4-meshylphenyl-arsinsulfid, (QE₄),(QE₄, (H₄)AsS, wird darch Einleitz von Schweizlwassestoff in die allmbolische Lösung des Hydroxydes schalten und bildet, am beifem Allmbol unkristallisiert, eine weiße, könig-kristallisierte Masse vom Sm. 188° [Michaelis, A. 201, 180].

Phonyldi-(4-methylphonyl-)arsinsulfid, (C.H.)(C.H., C.H.).As6, emissioht nur sakwistig dunk Yersingung des emisprechendes Arsins mit Schwefel, dagugen sahr hicht durch Einleiten von Schwefelwassentoff in die allenholische Lösung von Phonyldi-p-tolyl-arsinoxyd. Beim Verdamsten des Allenhole hielbt das Solfid kristellisisch surück und wird durch nochmaliges Kristellisischen aus Allenhol gernäufgt. Sm. 144° [M., A. 221, 195].

Tri-(4-methylphenyl-)ersinsulfid, (OH₀.C₀H₄), AsS. Durch Hinwirkung von Schwefel in Schwefelkohlsminst auf Tri-p-tolylersin ist dieses Sulfd zicht rein zu erhalten. Man siellt es am besten der durch Einleiten von Schwefelwasseninst in eine wäßeige Lösung des Oxychlorides. Glünsende Hittinism zus verdünnism Alkohol, die bei 170—171° sehmehren [M., A. 321, 304].

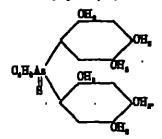
Tri-(3-methylphenyl-)areinquifid, (CH₂, C₂H₂), AsS. Darsielling and den. Tri-st-tolylarda und Schweftl unter Vermeldung class Usbenschuses an latateress.

Schöne, elibergikasende Nadeln vom Sm. 186° [M., A. 301, 918].

Tribensyl-areinsulfid, (C_tH₂, CH₂)₂AaS, extents als amorpher Riedermblag beim Einleiten von Schwefelwassentoff in die alkaholische Löung von Tribensyl-areinoxyd, oder als schweres, fuln kristallinisches Palver, wenn man entsprechende Mangen Anda und Schwefel Hangere Seit in Masseiglösung erhint. Durch Umbristallieleren aus viel koebendem Riesesig erhält man das Sulfid in durchsichtigen, prismatischen Kristallen des rhombischen Systems. Sie schmehen bei 313—314* [M., Pactow, A. 333, 78].

Tri-(2,4-dimethylphenyl-)ersinsulfid, [(CH₂),C,H₂],AsS. Dersinling and dem entsprechenden Arsin und Schwefel. Seldeglimende Primen vom Sm. 145° [M., A. 221, 221].

Phonyldi-(2.4.5-trimethylphonyl-)arsinsulfid.



Diese Verbindung wird sussekließlich durch Erhitesen des entspreshenden Aratus mit allerholischem Aussendungsphyselfid im Rohr auf 110° erhalten. Hach öfterem Umkristallieberen ans Alkohol und Asther-Alkohol resultissen durchsiehtige Kristallieben vom Sm. 188° [M., A. 201, 200].

Tri-(4-Lihylphenyl-)arsinsulfid, (C.H., C.H.),8, schmilst bei 1928 [M., A. 201, 207].

Tri-(4-isopropylphonyl-) arsinsulfid, [(CH₂,CH, C₂H₃,AaB), kann nicht durch Einwirkung von Schwefel auf das Arsin in Schwefelluhlenstoff gewonnen werden, bildet sich aber beim Einleiten von Schwefelwassenhoff in die helfe alkoholische Lösung des Oxydes und scheidet sich beim Erkalten in welfen, seideglänsenden Eristallen aus. Disselben sohnelsen nach wiederholten Unkristallisteren son helfen Alkohol bei 149.8° [M., A. 201, 237].

Tri-(2-naphtyl-)arsinsulfid, (O₁₀H₁)₁Auß. Man leitet Schwefelwassernioff in die einek vurdinnte alkoholische Lösung von Tri-β-naphtylarstodibrossid'). Beim langutten Verdunsten des Lösungsmittels scheidet eine das Sulfd in sehr

⁴⁾ Bemerkenswert fet, daß unter gieleben Umständen in der Reihe des Trie-naphtyl-arsins weder ein dem Broudd noch aus dem Hydrutyd ein Salfid enisiahi; vielmehr tritt durch den Behweletwaterstoff Heduktion-som Aprin ein-

 $B + O_aHB + aA_a(H_a) = B_aH + a(HO)aA_a(H_a)O$

kieinen Tätelehen ab, die bei 169° achmeisen. Wird durch lichtigen mit Quachnilber in Benenitäung unter Hildung von Schwefelqueelnilber zu Tri-6-naphtylansia ant-

makerafalt [M., A. 281, 947].

Tri-(4-phenylbenzel-)arsinsulfid, Tri-(biphenyl-)arsinsulfid, (O.H., O.H.). Ast. Dentaling an dem emigrachenden Oxyd, den Helogeniden oder Oxydnlogeniden mittels fichwelstwassensiel in Allenhollögung. Ericialle aus Bennel von Su. 236° [Lettermann, Disc., Rostock 1911, S. 26].

b) Tertilire Arsineulfide mit aubstitiuterten Kohlenwassersjoffresten.

Die kiecher gehörigen Verbindungen werden im allgemeinen nach den gleichen. Reaktionen erhalten, wie die vorbeschriebenen Sulfide mit Kohlenvannerinffraten.

Tri-amino-4, 4'-trimethylphenyl-arsinsulfid, [RH₂, Q_H₂UH₂]AsB. Man leitet in die alkoholische Löung des Triamino-tri-p-tolylarsins strakchet Au-moniak, dam Bekwaldwassersins bis sur Etitigung ein, woraus noch einige Zeit unter Rückins erhibt wird. Beim Bishen miedet sich dann das Bulid, verunreinigt mit Sekwald am, von dam es durch Auswasshen mit heißem Alkohol und Sekwald-kahlenstoff befreit wird. Der Körper ist in organischen Löungsmitteln nicht löslich, löst eich jedoch als Bum in dan mission veröffenten Sännen. Versetzt man eins salche Löung mit veröffenter Sekwaldskure, so füllt nach einiger Zeit des Sulfat, SH₂SO₂ [(RH₂, Q_{H₂}, CH₂AsB]₂, sie weißer Riedenschlag am; das Sals ist unlöstlich in Wesser, leicht löstlich in heißer, veröffenter Salssäure [Michaelis, A. 201, 214].

4. Carboxyphanyl-disthylarsinaulfid, Disthylarsinaulfidbenzossaure, (C.H.).(C.H...CO.H.AsS, fallt in welfen Radeln see, were man in die wäßige Lösung von 4-Carboxyphanyl-disthylamin-oxychlorid Schwefelwausenstell' chiletet. Hack dem Umkristellinderen zur Wasser bildet des Solfid hie 2 em lange.

farbicas, darchelektige Kadala vom Sm. 184° [M., A. 280, 208].

4-Carbony-triphenylarsinsulfid, Diphenylaulfobensursinsuna, (QH₀)₂(QH₁, OQ₂H)AsS. Die Verbindung seheldet sich beim Rinleiten von Sekwefelwassentell in die alkoholische Löung des Carbony-triphenylaulnonyde sendoles in tilgen Trophien son, die nach einiger Seis an schönen, welfen Kristellen erstarren. Sen. 178° [M., A. 261, 192].

IV. Die quartaren Arsinverbindungen, Arsoniumverbindungen.

a) Hit Kohlenwasserstoffresten.

Zu den quarteren Arsoniumhalogeniden der aromatischen Reihe gelangt man durch Einwirkung von Halogenalkyl (meist Jodalkyl) auf die fettaromatischen bzw. rein aromatischen tertikren Arsine):

ArR'R"As + AlHig -> (ArR'R"Al)AsHig.

[Ar = aromatisches, R', R' = aromatisches oder aliphatisches, Al = aliphatisches Radikal; Hig = Halogen].

⁷ Einige Americanverbindungen sind auch durch Behandlung der primären. Phonylareine, C.H.AsH., mit Hologenalkyl echalien worden. Vgl. Dohn, Am. 88, 188.

Die Reaktion vollziaht sich in gewissen Fällen schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, hänfig muß man aber einige Zeit (im geschlossenen Rohr) im Wasserbade erhitzen, biswellen auch höhere Wärmegrade anwenden. Dabei hängt die Leichtigkreit der Vereinigung sowohl von der Art des angewandten Halogenalkyls als auch von der Natur des betreffenden Arsins ab. Jodnethyl reagiert am leichtesten, Mit Jodäthyl vereinigen sich einige wenige Arsine schon gar nicht mahr, die Mehrzahl jedenfalls schwieriger als mit Jodnethyl, während eine dritte Gruppe noch mit Jodpropyl, Jodallyl, Benzylchlorid usw. reagiert.

Wenn Binwirkung stattfindet, resultiert schließlich eine feste, kristallimische Masse des betreffenden Arsoniumhalogenide, welches eventuell nach vorangegangener Interming von überschützigem Halogenalkyl durch Umkristalligieren gereinigs wird. Die Arsoniumfodide lösen sich im allgemeinen in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, und kristallisieren gut. Erhitet man eie im Kohlensturestrom auf höhere Tempersior, so werden sie rückwürts gespalten in ein tertütres Arsin und Jodalkyl. Durch Umestanny mit Silbersahen kann man ans den Jodiden andere Salza der Arzoniumbasen darziellen. Die Basen selbei gewinnt man durch Behandlung der Halogenide (meist der Jodide) in währiger oder alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem, feuchtem fillbaroxyd. Im Filtrat vom Halogensilber befinden eich dann die entsprechenden Arsoniumhydroxyde, (ArR'R"Al)As,OH, Diese reagteren stark alkalisch und ziehen en der Luft energisch Kohlensture en; manche kristellisieren, andere sind bisher nur in Form von Syrupan bekannt. In der Hites serfellen eis in tertilkres Arein und s. B. Mathylalkohol · (bei Anwesenheit einer Methylgruppe):

$$(O_aH_a)_a(OH_a)Aa.OH \rightarrow (O_aH_a)_aAa+OH_a.OH.$$

Durch Hinwirkung von Säuren auf die Hydroxyde lassen sich beliebige Salse der Arsoniumbassa darwiellen. So erhält man s. B. durch Neutralisieren mit Salsature die Chloride. Diese kristallisieren nicht immer gut, vereinigen sich jedoch mit Platinchlorid zu wohlcherakterisierten, normal zusemmengesetzien Chloroplatinaten, [(ArR/R/Al)As].PtGl.

Asymmetrische Arsoniumverbindungen, also solche, in dense das Arsonstom mit fünf verschiedenen Radikalen verbunden ist, sind bekannt. Sie haben sich aber, entsprechend dem Verhalten der Phosphoniumverbindungen, nicht in die optisch aktiven Komponsnien zerlegen lassen. Die Salse mit optisch aktiven Sauren seigten vielmehr ein molekulares Drehungsvermögen, das praktisch dem des Saureions gleich war [Winmill, Soc. 101, 718 bis 725].

Trimethyl-phenyl-ersonium jodid, (OH_a)₂C₂H₄AsJ. Darstalling durch Hinwirkung von Jodmethyl auf Phenyl-dimethylaruin und Umkristellisieren aus schwach alkalischer, alkaholischer Lösung. Weiße Nadeln vom Sm. 244°, die siemlich leicht läslich sind in Wasser und Alkahol, dagegen unlöslich in Asther. Beim Hrhitzen im Kohlenskurstrom tritt Spaltung in Jodmethyl und Phanyl-dimethylaruin ein [Michaelis, Link, A. 907, 205]. Nimmt man jedoch das Hrhitzen im geschlossenen Gefäß vor, so wird selbst nach 10ständigem Digerieren bei 400° die anveränderte Verbindung zurücksrhalten [Winmill Soc. 101, 719; als Sm. wird in dieser Arbeit 248° angageben]. Nach Dehn [Am. 83, 159] entstaht Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid auch durch Erhitzen von Phenylarsin, C.H.AsH₂, mit überschüssigem Jodmethyl.

Trimethyl-phenyl-arsoniumehlorid, (CH₂)₂Q₂H₂AsCl, wird in Idenag arialisa, were men die durch Unsettung des Jodids mit Silberunyd erhaltens Base mit Sakature neutralisiert. Versetst man die Lösung des Chlorids mit Platinehlorid, so fällt des Chloroplatinat, [(CH₂)₂Q₂H₂As]₂PtCl₂, als gelber, kiniger Hiedersching zus. Demelbe löst eich beim Erwärmen auf und scheidet eich beim Erwärmen in sehönen, roten Lamellest wieder zus, die bei 219° unter Zersetzung zehmelsen [M₂ L₂ A. 207, 206].

Methyl-dikthyl-phenyl-arsoniumjodid, CH₂(C₂H₂)₂C₃H₄AsJ, cetataht durch Versinigung von Jodnathyl mit Phenyl-dikthylamin bei gewöhnlicher Tunperatur und kristallisiert aus Alkohol-Acthor in Primien vom Sm. 122°, Des est-sprechende Chlorid bildet ein Oel; dagegen kristallisiert das Chloropistinat

leicht jam währiger Läugug und sehmilist bei 190° [M., A. 880, 206],

Trifithyl-phenyl-arsonium jodid, (Q.H.), Q.H.AsJ. Jodithyl versings sich bei gewihnlicher Temperatur nicht, leicht beim Erhimm im Rohr auf 100°, mit Phenyl-dithylamin su festem Americanjodid, das sen Wasser in derben Nadeln von intensiv hitteren Geschmack kristellisiert. Sm. 119—118°. Beim Erhimen im Kohlensiumstrom erfolgt Bückwürtungaltung in Phenyl-ditthyl-areln und Jodithyl [Le. Ooste, M., A. 201, 218]. Das Jodid wird such erhelten durch Erhimen von Phenylarsin mit überschüngung Jodithyl auf 180° [Dehn, Am. 33, 185].

Tritthyl-phenyl-arsonium jodid-dishlorid, (Q.H.,), Q.H., A.J. Ol, scheldst sich beim Einleiten von Chlor in die Einsedglösung des Jodids munkoles als dunktes Oel ab, das meh einiger Zeit ersieurt und in gillassende, dunkalgelbe Kristelle vom Sm. 79° übergeht [M., A. 200, 200]. — Tritthyl-phenyl-arsonium-hydroxyd, (Q.H.,), Q.H.,A. OH, enistekt durch Umseinen des Jodids in wildriger Lösung mit Eilberwyd und wird durch Eindampfun des Eiliraise vom Jodeliber als Syrup erhalten, der stark alkalisch rungiert [La Ooste, M., A. 201, 214]. — Tritthyl-phenyl-arsoniumehlorid, (Q.H.), Q.H.,A.Ol. Man estat das Jodid mit frisch gefüllies Chlauffher um oder, was versundehen, man neutzellniger die währige Lösung des verbeschriebenen Hydroxyds mit Enhañsen. Das Chlarid konnte nicht kristellisiert erhalten wurden. Mit Platinchlorid liefert en einen aus goldgelben

 $((Q_{i}, Q_{i}, A_{i}, A_{i}), POI$

[los. att.].

Phenyl-Ethyl-n-propyl-allyl-arzoniumbremid, C.H.(C.H.)XC.H.)AzBr.

Kristellblitteben bestehenden Riederschlag der Ohloroplatinate,

wird durch en. Meitindiges Digesieren von Phanyl-Likyl-n-propylarsia neis Allylbrunid erhalten. Kristallisiert zus Assion in farblosen Tafeln, die bei 86° sohmelsen. Des entsprechende d.e.-Bromesumpher-s-aulfonst.

$Q_{H_{\bullet}}(Q_{H_{\bullet}})(Q_{H_{\bullet}})(Q_{H_{\bullet}}) = Q_{\bullet} \cdot Q_{\bullet} \cdot$

kristallisiert leiskt aus verdünsten Allmhol und schunlist bei 129°; sein melekulares Drehungsvermögen ist praktisch gielch denjenigen des Stareions [Winmill, Soc. 161, 722].

Triisoamyl-phenyl-arsoniumjodid, (C.H_{ii}),C.H.A.J., wurde durch Binwirkung von Issamyljodid auf Phenylamin enhalten. Welle Krisialle, Sm. 183° [Dehn, Am. 83, 184].

Dimethyl-diphenyl-arsonium jodid, (OH₂)₄(Q₁H₂)₄AsJ. Jodnethyl wirkt schon in der Kälie lebbeft auf Diphenyl-methylswim ein; sur Vollendung der Reaktion gesügt gelindes Erwiemen. Die erstarrte, kristallinische Masse wird in Alkohol gelöst und durch Asiberments sur Kristallinische gebracht. Weiße, spießige Kristalle von bitterem Gesehmack, schwer löslich in kaliem, sehr leicht in heißem Wasser, von Ehnlicher Löslichkeit in Alkohol, unlöslich in Asther; Sm. 190°. Beim Erhinen im Kohlensturestrum erfolgt Spaltung in Jodnethyl und Diphenyl-methylswim [Michaelterstrum erfolgt Spaltung. — Dimethyl-diphenyl-ersonium-ehlorid, (OH₂)₄(Q₁H₂)₄AsCl. Man stellt am dem Jodid mittele fülbermyd eine Lösung der Basse her und neutralisiert mit Salmiture. Anf Zensis von Platinehlorid füllt den Ohloroplatium [(OH₂)₄(Q₁H₂)₄As[,PrOl₄ als gelber, flockiger Riedenschlag, der sich beim gelinden Erwizmen leicht auflöst und beim Bickelium in fischen, rotgelben Biedeln wieder herusekommt; Sm. 219° unter Remeinung [M., L., A. 207, 208].

Methyl-Lthyl-diphenyl-brsoniumjodid, (CH₂)(C₂H₂)AsJ. Estable bal Wasserbadisuspensiur sowohl durch Versingung von Diphenyl-Lthyl-arsin mit Jodmethyl, als auch durch Einvirkung von Jodkthyl auf Diphenyl-methyl-arsin?. Kristalle des rhombtechen Systems von hitterem Genchmark, Sm. 170°. Belm Erhitsen in einer Kohlendurentmosphäre erfolgt Spalitung in Diphenyl-methylanda und Jodkibyl [M., L., A. 207, 196 u. 200]. — Methyl-Lthyl-diphenyl-arsonium-hydroxyd, (CH₂)(C₂H₂)(C₃H₃), As. CH. Dandallung durch Umesteung des Jodids mit Silberoxyd und Eindunsten des Filiests vom Jodelberg sympdisks Filiests vom bitterem Geschmack, regject stark allalisch und sisht en der Loft begisrig Kohlendure en [M., L., A. 207, 198 u. 202]. — Methyl-Lthyl-diphenyl-arsoniumsklorid resultiert durch Hesiralisation der vorbeschriebenen Bass mit Salmäure. Des Chloroplatinet, [(CH₂)(CH₃)CH₄As],PtCl₄, bildet gelbrote his rote Kristallundeln und schmillet bei 214° unter Zerneisung [M., L., A. 207, 198 u. 203]. — Methyl-Lthyl-diphenyl-arsonium-pikrai,

$(OH_{\bullet})(C_{\bullet}H_{\bullet})(C_{\bullet}H_{\bullet})_{\bullet}$

. aus dem Hydroxyd mit willriger Pfirrhaffurelösung dargestellt, kristelltelert in ditunen, gelbest Madein, die bei 95° sektnelsen [M., I., A., 207, 190 n., 208].

Dikthyl-diphenyl-azsoniumjedid, (C.H.), (C.H.), AaJ. Man erwirmi Diphenyl-tikylamin mit Jedishyl im Rohr auf 100°. Welfe, finche Madeln aus helfem Wamer, die bei 184° askmalum [La Conte, M., A. 201, 226]. — Dikthyl-diphenyl-azsoniumehlorid, Rine Löung arksishi durch Resimilialeren dar am dam Jedid

^{?)} In der Tatmohe, daß auf beiden Wegen die nämliche Substimm erhalten wird, liegt ein Beweis für die Fünfwertigkeit des Arsens in den Arsoniumverbindungen [vgl. loo. eft.].

mit Milberoxyd in Freiheit geseinten Base mit Salasture; am dieser Flünigheit fällt Platinehlerid das Ohloroplatinat, [(O,H_e),(O,H_e),As],PiOl_e, als gulben Mader

sching [La Coste, M., A. 201, 236].

Methyl-triphenyl-arsonium jodid, (CH₂)(C₁H₂)AaJ. Man erwirmt Triphenylamin mit themshinsigem Jodnethyl unter Rückfinft, his die game Masse fest geworden ist. Galblich gefürbte Blätischen aus Alkohol, feine, weiße, federfürnig grupplerte Madeln aus Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer in halfem Wasser, nicht in kalten Wasser und in Acther; Sm. 176° [Michaelis, A. 201, 166]. — Methyl-triphenyl-arsonium jodid-dichlorid, (CH₂)(C₂H₂)AaJ. CL, scheidet sich als gelbe, kristallinische Masse ab, wem man in die Rissengiöung des Jodids Chlor einleitet. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhälb man intensiv gelbe Blättehun vom Sm. 144°. Die Substam entsteht auch durch Einwirkung von Matrim-hypochlorid und Salmänre auf des Amenium-jodid oder aus dem Ohlorid mit Chlorjod [M., A. 201, 167].

Mathyl-triphanyl-arsonium hydroxyd, (OH₂)(Q₂H₂)₂As, OH. Massahitelt des Jodid, am besten in alkoholischer Lösung, mit feschiem fillberoxyd und verdenstet das Filirat im Vakuumamicanior über fichwefelefiere. Die Base saheldet eich dam in durcheichtigen, lang primatischen Kristellen ab, die bei 165—186° sehmelste. Bei längerem Erwärmen auf 100° serfällt die Verbindung in

Triphenylamia und Mathylalkohol;

 $(OH_{\bullet})(O_{\bullet}H_{\bullet})_{\bullet}A_{\bullet}$. OH $\rightarrow (O_{\bullet}H_{\bullet})_{\bullet}A_{\bullet} + OH_{\bullet}OH$.

Lafts men die Lösung des Hydroxydes en der Laft verdunsten, so nicht die Besse energisch Kohlensture an und so hinterbleiben große vassschalle Tafaln des Bi-kurbenates, (CH₂)(C₂H₂)₂As.HOC₃ + H₂O [M., A. 201, 167—168]. — Methyltriphenyl-arsoni umohlorid, (CH₂)(C₂H₂)₂AsO, wird eniweder durch Neutralisieren einer Lösung des Hydroxydes mit Salmänre oder durch Umpsiumg des Jodides mit Chloreliber erisalten. Weiße Knösin ens Alkohol-Asther, die bei 191° schmelsen. Das Ohloroplatinat, [CH₂)(C₂H₂)₂As₂PtOl₂ kristallisiert ens missiurehaltigem Alkohol in gelbroten Hadeln vom Sm. 204—205° [M., A. 201, 168—169]. — Methyl-triphenyl-arsoniumnitrat, (CH₂)(C₂H₂)₃As.RO₂ durch Eindampfan der Base mit Salpaterature erhelten, kristallisiert am Alkohol-Asther in langen Hadeln [M., A. 201, 169].

Asthyl-triphenylarsoniumjodid, (C.H.)(C.H.).Anl. Man achitet Triphenylanda mit Jodithyl Engure Zeit unter Rückfinß auf dem Wasserbade. Die Reskiton geht langumer und vertiger volletändig vor sich als bei Anwendung von Jodnethyl. Feine, giltmende Kristellufickelehen als Allrohol-Asther, Sim. 1886 [M., A. 201, 170]. — Asthyl-triphenyl-arsoniumshlorid verstrigt sich mit Platinchlorid un dem gut kristellisierenden Ohloroplatinat, [(C.H.)(C.H.), As], PtOt., Ass bei 201 schmilts [M., A. 201, 170].

Weiters, homologe Arseniumverhindungen siehe Tabelle 19, 8, 220-225.

b) Quarture Arsonium verbindungen mit substituterten Kohlen wasserstoffresten.

a) Halegenierte Arsoniumverbindungen.

List man Mathylanjodid auf ein tertitres Arein einwirken, so entstatt ein quartires Arsoniumjodid, das in der Mathylgruppe monojodiert ist:

 $CH_{g}J_{g} + ArR'R''As = (CH_{g}J)ArR'R''AsJ$ [Ar = aromatisches, R'R'' = aromatisches oder aliphatisches Radikal].

Jodnethyl-dikthyl-phenyl-arsoniumjodid, (OH,J)(O,H,AsJ. Die Vereinigung von Methylsejodid mit Phenyl-dikthylsenia erfolgt sehon beim Erwitmen auf dem Wasserbade. Man wäscht die beim Erkalten kristallinisch emiarrie Masse mit wasserfreiem Asther und kristallisiert aus verdünntem Allerhol um. Redeln von Sm. 178° [Michaelie, A. 200, 297].

Jod moskyl-triphenyl-arsonium jodid, (CH₂I)(C,H₂),AsJ. Darstelling durch Vereinigung von Triphenylauta (15 g) mit Mathylenjodki (17 g) bei 120°. Silbergikmende, weiße Redeln aus verdinntem Allmhol, Sm. 237°. Beim Erkitzen mit Chloreliber (in allmholischer Lösung) wird nur das am Ausen haftende Jed in Resktion genogen und durch Chlor enetzt, withrund mit Silberoxyd heide Halogusatoma durch Hydroxyl arsetzt worden. — Mit Chlor in heißer Eisensgibung estateht Chlormethyl-triphenylareonium-jodid-diehlorid, (CH₂Ch)(C₂H₂,AsJ. CL₂ das aus Alkohol in intensiv gelben Kristallen vom Sm. 126° erisätten wird. Hetfie Matroniauge spaliet diesen Krisper in Triphenylausinhydroxyd und eine chloroformartige Sukstans (UHCLJ?). — Jodmethyl-triphenylausenium-chlorid,

(OHLI)(CHL)_A=OL

ans dem Jodid seh Chlorelber dargestellt, kristallisiert am Alkahol-Asther in gillasanden Madein vom Sm. 208° DL. A. 201. 171—1721.

Jodnethyl-tri-p-tolyl-arsoniumjodid, (CH₂J)(C₁H₂),AsJ. Daniallung and Mathylanjodid and Tri-p-tolylamin. Weamshells Kristells and Allahol vom Sm. 215 ° [M. A. 221, 205].

β, γ-Dibrompropyl-tri-p-tolyl-arsoniumbromid,

(OH.Br. OHBr. OH YOH, O.H.) AsBr,

hann durch Anlagurung von Brom en Allyl-tri-p-tolyl-arsoniumbromid erhalten werden. Sehmilet bei 119° (M., A. SEI, 206).

Dimethyl-phenyl-m-shlorbansyl-arsoniamehlorid,

(OH_)_(O,H_)(O,H_ . OHOI)A.co.,

bildet sich beim Bruttmen von Phenyl-directhylande mit überschünigen Benzalchlerid. Lint men des Produkt in Wasser, so wird das a-ständige Chloreton durch Hydroxyl ersetzt [Holle, B. M., 1891].

6) Arsoniumverbindungen mit Wittogruppen.

Methyl-trinitrotriphenyl-arsoniumnitrat, CH₂(MO₂, C₂H₂), AnNO₂, wird exhalten, wenn men Methyl-triphenyl-arsoniumnitrat oder -shlorid der Behandlung mit Salpetunehweiksture unterwirft. Gelbes Pulver vom Sas. 198°, unlöslich in Wasser, Reileh in hellem Allmhol, in Chlorofium und in Historia; verpufft bei höherer Temperatur unter Fenererscheitung [Michaelis, A. 881, 189].

7) Arsoniumverbindungen mit Aminogruppen. Methyl-hexamethyltriamino-tri-p-tolyl-arsoniumjodid, (OH.)(OH.), M.C.H., OH.), AsJ.

Man siellt es der durch Erhinen von Triemino-tri-p-tolykenen mit überschlesigen. Johnsthyl unter Rückfinß. He blidet ein welfen Pulver und sehnikst unmbarf bei 185?. Eine Spätiung des Jodide bew. des entsprechenden Hydroxyds in tertiferes Arein (Hammethyl-triamino-tritolylemin) und Johnsthyl bew. Mathylulinhol Elli sich nicht bewerknichtigen [Michaelis, A. 381, 218].

6) Arsonium verbindungen mit Omygruppen.

Oxymethyl, triphenyl-artonium-hydroxyd, (OH,OH)(C,H,),As.OH. Man sublitalt cine Library von Jodnethyl triphenyl-artonium jodid mit fillen-

ismologo Arsonium verbindungsa

1	8 8	908		92	25	8	8	
Liberdmengube	Michaelis, A. 359, 304	M, A. 200, 200	Beach	M, A 80, 18	M, A 201, 139	M, A. 801, 189	Ebends, B. 190	. Ebenda, 8. 198
Paradala	Am p-Tolyi-dimeltylanth Brette, flache Tufein am and Johnstiyi	Klains fuckloss Kristell- biltitisken	Priematische Krisielle uns Weser von bilderen Geschmeck	Wells, spins, monokine Badein 9	Lange, with Homige Nadain	Sadain, sa Drosan varainigi		Radain, fishen sich am Liebt laide gelb
Militageneiro	Am p-Tolyi-dineskylenin and Johnskyl	Durch Eddines von p-Tulyi-Skillybrach seit Johnstryf	Am p-Tolyl-distaylands and Jodistryl	Am Anthriphently-bays, soft and Johnstry bet graduities Temperatur	Aus Austri-phenyl-p-tolyt-Langu, epistilitumiya Nadain arahn und Joseph Deim Eritism its Wasserbade	Ars Dipheryl-ptolyl-exts Radaln, ex Dross versing: and Johnshyl darch Rodan unier Banding	Am Diplomyl-p-talylarein and Joshanyl	Aus Phenyidi p-tolyizain und Johnskyl su Bücküğleliler
4	1 🗿		*011E	(.err) (.err) (err)	146	180°	7 0	2 1
Meno und Turnel	Trimetry, p. toly) exeminm/offd (OE), (O, E) Ast chieropalisms	Methyl-district penylescentrational (OE_)(O,E_)_(O,E_)A_J	Tribityt-p tolyt-constantodid (C.B.).(C.H.)Ast -Morophelins	Methy) Hard-planet p toly) execution tolk (OH, NO, H, NO, H, NO, H, As.) classy talkens	DESCRIPTIONS CAN SERVICE TO COMMENTS OF THE LAND SERVICE DANS OF THE LA	Mattyl-diplemyl-p-tayl-e-contemporal (UE), (U.E.), (U.E.) As J	Astro-dology photo secondorford	Meffyl-planyl-dry-takyl-combanjodid (UE,)(QE,)(QE,)(AE),Asj -cheroplatina

8. 196	F. 918	B. 9119	Florada	B. 980	8.904	Ebenda, 8. 205	Dends	Boanda, 8. 997	Winnill, Soc 161, 721
Scheidet sie leicht düg	Bhombiacha Primma oder Tulkin	Taltine Kristalle ess verdination Alliabal	Hadals are vertilization. Albahal			Period Michigan	sees Wand and Wester	Primen ans withigen Albahol	Libballe one Responder
Am Diplomyte tolylends	des Wassende at the Wassende		mpad pa profilera- manus pa profilera- pes specificaming	Amilog der m-Progri- verkönlang	STREET OF THE PROPERTY OF THE	in the flat of the sale and	Darch Lishings von Tid- 9-inlykerie mit Allykennik	Denk Umstemg des Reserve des Jodeshus	Ass Phenyl-Skipl-propyl- szán má Benyljodiá bel 40—85 skung de Poletentionsku
	. Sign	180	1766	168	173	1186	ł	141°	196°
Assign-place; display communicated to the state of the st	Mattyleto es toky ememberiodid (OEA)(OEA) and chircophilines	Leftyllel m tolyl enember offit (CH)(CH)Las	*Propried a table commented of the land	Representatives to the secondarial posterior in the secondarial secondaria se	Mattylet pritylessentenjedid (ML)(M), hal selletletlett alterial	Assigned to the communication (CLR) (CLR), Asi	Allytic p talti-exectent contact (C.E.)(O.E.), Asibe	Allytics posterior communications (CEA)CH. pass	Maityd-a-grayy-planyi-bennyi- essanina (olida (OE_AO_E_AO_E_AOE_AOE_AOE_AOE_AOE_AOE_AOE

Mans and Fernal	J.	Bidragavela	Hymeledie	Liberdersegaben
Methyl-ellyl-plenyl-benyl-excerim- forth (OH-)(QH_)(QH_)(QH_OH_DAN -4-britesentific-e-liberi	100	Are Phenyl-meltyt-allyt- som and Benyljodić bel meltifighen Bahan	Krimalie son Aceim + Alfohed	Winnill, Soc 161, 724
/-crossies. Gijaa	110° richt samet	l l	Blombische Eristalle	Michaelle, A. Mt, 160
124 es entri-beneris es contrambilació (Q.E.),(Q.E.,OE.)As J	108*	Am Tries-tolyjamin and Kristalle, laint laiks in in Benylsbilorid bef 30—40 Alimbal, schwer in Wasser	Erichile, latek ingich in Alfohol, schwer in Wasser	Benda, 6. 250
Methylist been ylecsenium jodid (UE)(U, E, OE), Asy chloropistics		Am Tribenyierah und Jodnetkyl in Rokr bei 100°	Feire Esdein oder rhose birehe Erietalle	Michaelia, Pastow, A. 1888, 75.
Assignment to the contract of	118	Am Tribenylania und Joffitzi in Wesschade	Weils Buttaken aus Water	Ebends, S. 77
-Propries beaugh common joshi (O, H.)(O, H.)	145146	Am Telbanyl-arts and Propytjodid bei 100°	Tabilitanigs Krishile	Bossda
Ingropythe beay comforpodia	. 77 1	Analog affine formany-	Kristalie ann Allmhai	•
Money liet beautiful concernation of the Co. H., Aud. (Q.H., COH.), Aud.	.971	Ars Tribemylacia und Juormylodid im Rohr	Monogramaticals Aristallo	Bonds, 8.78

190° Aus Tellocardinate und Triffies Kristelle Mishaelis, Pastew, A. 200, R. 79. 198° 170° Aus der Base mit Schaffurs 170° Schaffurs 170° Aus Tellocardinative und Triffies Kristelle Manneton, A. 201, 200 and 201, 201, 201, 201, 201, 201, 201, 201,	168° Are des Chlorid mit IC, Durbe Hadela oder feins Michaelis, Pactow, and der Base mit II. Durbe Hadelan Historian Kanahelin, A. 261, 206 und mit II und Phosphor	alber 168° Aus des Lempessets. Unikriteh in Weser und Manne, A. 261, 207 Any Americanibles, Action, Balleh in Accion, Resident, R. 255 Any Higgs, with Benerifodid Any Higgs and Benerifodid Alberton Resident, Any 257, 145	5d 149-150* Aus dem Aumfumfodfd Rots Efficient and Michaelte, Pastow, and Jed in Albeited Albeited A. 250, 81	177° Ave dem Chlorid sells Verillate Hedels Ebends, B. 90 Bronksfram, ses den Rydranyd zelt 193e	mayl. 1840 Ans Flamyld-(R.4-dinadhy)-Ghassade, weite Kristalle Michaelle, A. 201, 235; pharyl-sain and Jod-neity	may)- 167* Amilharydd-(fi.4-diamethy)- pharyll-erain und Joddiafyl
Telephonyl-cromformity of (U.H.OE.), and + H.O. deleropient of the control of the	Tokubany)-unintunjodid (Q.H., OH.), And	Twinthearys sometime folid quantumber- todd, Asi, Hgl., (O.H., OH), Asi, Hgl.	Teknikenyl-crumen ergodd (O.H. OE), Asi	Telephenylesconus humble (GR, GB), Asibr + H ₂ O	Mostry-phenydd (2,4-diaestyr)shenyd mannengeddd (UE.)(Q,E.)(Q,E.).As.J -tydrusyd	Asthyl-phenyld-(24-dimentylphenyl)- szemnenyiodd (GE)(GE)(GE)Ast

Libertonegibe	le Riobselis, A. 201, 221	Dends, 8. 222			076 si
Mynobelin	Grake, pitterende Kristalle	Tabilbraige Léskelle		Parbless Eristalle	Prime, seir Belich in Glorden
Hidmyrain	Am Tri-(2,4-dimethy)- phenyl)-code und Jod- methyl	Ass Tid-Q. f-dimethyl- plesylperify and Jod- methyl	Am Phenyldi (B.4,5-tt- methylphenyl)-cres and Johnsenyl	Ans Plenyld-(2,4,5-tri- m-flyphenyll-enin und Jodalayi,	Am Tricket trimulation phenylprate and lodoschyl see den Wesserhed
4	138 ₄	173	PET SEE	189*	
Hene and Pernel	Message (0.4-dimentary laborary)- exceptions of the (OH, NO, H.), As- exceptions	Mathylat-(a.)-dimethylybenyl)- kremionifodid (OH.)(O.H.) Au- chlaropietimes	Mostry-phonogram (R.4.) to Inschipy-phonogram associated of the COFE, NCJ. H.), Associated of the COFE, NCJ. H.), Associated of the CoFF. - The Co	Assiryly, and the Control of the second of t	Mathylkel (%,4,6 tefmelly) plenty))- armeninanjorité (OE.)(U.H.), And - alternyleithent

Madry to (4 significant) construction of the Carlo (2), and	.	Ame Tel (4 staying beauty).	Sable lateralised	Bomds, 8. 227
Methytek (4 tegragginary) coming foots (OH.)(C.H., C.H.), AsJ		Ann Thi (4-inspectory)- phonyl)-main u. Jodinskiyi	Rossianitanig regerrinde Krisalie	Benis, 8. 227
Astrophysical (4-legeogy) blacky) constant cold (0,H,)(0,H,,0,H,)ast	8	Am Triff-fergravylaberyl.	l	Brack, 8. 238
Methyliff (met. betylphenyl) scenarion lodd (UR.)(Q.H., Q.H.)And -hydroxyd (UR.)(Q.H.,)An. OH + 4.H.O	Acres 146 1855	VI)-contains. Kees, bef 186° Ann Tist(test, butyloisayi). Liasi +4.5%	Kristalle	Bonds, & Me
Mathylie (4-planyflorm) promines joffd, Mathylie (frinkeryf) exemters joffd joffd joffd joffd joffd joffd joffd extense	361	Ame Tris (bigheary) errin mad Johnsbryi	Ams Tel-(diplomyt)-series Ecistalifeficials ams Bernald and Johnston	Lettermann, Die, Bestock 1911, S. 17, 23.

onyd, wobel beide Haloguniams durch Hydronyl emnist worden; bein Eindampfen des Filirais vom Jodeliber hinterbleibt die Base in Form eines Syrspa. — Oxymethyl-triphenyl-arsonium-chlorid, (CH₂OH)(C₂H₂)₂AsCl, wird durch Susais vom Salmänre sur Löung der vorbeschriebenen Base und Eindampfen als kristallinische, an der Luft santitelliche Massa vom Sm. 112° erhalten. Das Ohloroplatinat, [(CH₂,OH)(C₂H₂)₂As]₂P(Cl₂, kristallisiert aus salmanrem Alkohel in glünsanden Hadeln vom Sm. 224°. — Oxymethyl-triphenyl-arsoniumjodid,

(CHa.OH)(CLHa)aAaJ,

in analoger Weise wie das Chlorid dargestallt, kristallisiert aus Alkohol in gulben, fiachen Hadels, die bei 171° eskundeen [Michaelis, A. 201, 178].

β-Oxykthyl-triphenyl-arsoniumohlorid, "salmauree Triphenylamencholin", (CH₂CH-CH₂)(C₁H₂)AsCI, kunn durch Ikidinen von Asthylauchkultydrin mit Triphenylamin am Büskünükülhler erhalten werden. Farblose Madeln, die bei 215° selmtelaus. Mit Platinehlorid vereinigt sieh das Sals zu einem in langen, goldgelben Nadeln kristallisisrenden Ohloroplatinat vom Sm. 228° [M., A. 201, 174].

füllt als Hefgelber Riederschlag aut bei Sustin von Platinshlorid uur Lösung des entsprechenden e-Chlorbensyl-amerikanschloride (s. d.) in Wasser [Holle, B. 25, 1831].

e) Arsoniumverbindungen mit Carbosyl-gruppen, Arsenbetsine.

Zu diesen Substanzen kann man auf verschiedene Weise gelangen:

- man behandelt Arsoniumverbindungen der Toluol-reihe oder der höheren Reihen mit Kalimpermangenit; debei werden die en den Arylen befindlichen elipheitschen Seitenketten zu Carboxylen oxydiert;
- 2. man varsinigt carboxylierte, tertiäre Arsine mit Halogenalkylen;
 - 8. man versinigi tertilire Arsine mii Chloressigallure.

Bemerkenswert ist, daß aus den earboxylierten Arsoniumhalogeniden das Halogen schon durch Alkali berausgenommen wird; dabei entstehen die entsprechenden Arsoniumhydroxyde oder deren innere Anhydride, die eine betainartige Konstitution besitzen:

$$(0^{t}_{0}H_{t})_{0}A_{0}<_{0}H_{t}, 000H-H_{0}O \ \ \leftrightarrow \ \ (0^{t}_{0}H_{t})_{0}A_{0}<_{0}H_{t}>00.$$

In Sturen lösen sich diese Betaine zu normal konstituierten, oarboxylierten Arsoniumealsen auf:

$$(0_{2}H_{2})_{2}A_{2}<0_{1}H_{2}>00+XH=(0_{2}H_{2})_{2}A_{2}<0_{2}H_{2}<0_{2}H_{2}$$

Die eurboxylierten Arsoniumchloride ("mlumuren Arsenbetzine") rengieren mit Platinchlorid, sowie mit Goldchlorid analog den Arsoniumchloriden mit Kohlenwauersioffresten,

4 - Carboxyphenyl - trifithyl - arsoniumchlorid, salssaures Trifithylarsenbenzbetain, (OO,H.O,H,), AsOL

Man löst p-Tolyl-trikthylarsoniumahlorid in Wasser und unterwirft es unter Zusatz von etwas Alkali der Oxydation mit der berechnsten Menge Kaliumpermangenst. Die Reaktion nimmt bei 50° 8—10 Tage in Anspruch. Ist schließlich Entitzbung eingetreten, so filtziert man, überrektigt das Filtrat mit Salssture, dampft zur Trockne und entsicht dem Rückstand das salssure Betein durch absoluten Alkohol. He bildet nach mahrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol eine etrablig-kristallinische Masse, die Enferst hygroskopisch ist; beim Verdunsten seiner wäßrigen Lösung im Ensicostor hinterbielbt es in langen, dünnen Nadaln [M.i.ohaelis, A. 330, 811].

Das Chloroplatinat, [(COCH.O.H.)(O.H.), Ash PtO., bildst bleins, beligabe Elithoben vom fim. 200°. — Das Chloraurat

_[DnA[sA,(H,D)(,H,D . H000)]

kristallisier; aus Alkohol in dünnen, galben Bütteben, aus Wasser in langen, dünnen, goldgelben Radein, die bei 165° sehmelsen. — Das Pikrat,

 $[(OOOH.O_H)(O_H)_A]O.O_H(NO_)_$

bildet geldgelbe Billiteien vom Sm. 185°.

Inneres Anhydrid des 4-Carboxyphenyl-tritthyl-ersoniumhydroxyde, Tritthylersenbensbetsin,

Man verseini die Löung des entsprechenden Ameniumshloride mit Ratrimakarbonat im Uebenschuß, dempft zur Trockne und extrainent mit Alkohol. Beim Verduneten des Löungsmittels im Emitenter hinterbleibt das Betnin als kristallindeche Massa, mitumier auch in langen, tefelförmigen Kristallen, die Enfent hygreskopisch sind. Das Betnin hitt einen hitteren Geschmack und bildet mit Alkalien keine Salne Gegen starke Kalilange int es sehr beständig (Untersehred vom Trimathylphosphorbensbetnin); erst durch Mathindiges Kochen mit alkaholischer Kalilange wird vollständige Spaltung in Trifthylphosphorbundiges Rocken mit alkaholischer Kalilange wird vollständiges

(0.00 + 1.00 + 1.000

(ebends, B. 819—814).

Diesen 4-Carbonyphenyl-triffigi-ameniumverhindungen entspreshen die 4-Carbonyphenyl-trimeligi-ameniumverhindungen, die in ganz analoger Weine denysatellis werden und, wes des Kristellissticsevermögen des freien Betales und seines salmauren Salmes anbeirifft, den Asisylvarbindungen überlegen eind.

4-Carboxyphenyl-trimethyl-arsoniumehlorid, salasaures Trimethylarsonbensbessin, (COOH. C.H.)(CH.), AsCl, bristallisisch aus Wasser in kleinen, wellen Radelbischeln, die sich oberheib 400°, ohne zu sehmelnen, sameinen.

— Das Chloroplatinat, [(COOH. C.H.)(CH.), As], PtCl., blist kleine, blaftgelben Wildeleben vom Sm. 255°, — Chloraurat, [(COOH. C.H.)(CH.), As]AnCl., Radeln yom goldgelben Farbe, Sm. 198° [A. 188, S. 314—615].

Trimethylargenhousbotain,

(OH) V < QH >00'

kristallisiert mit 2% Mol H₂O aus wasserhaltigem Alkohol in dümen, fischen Tafeln, die Infibeständig sind und sieh beim Britisen, ohne an schmelsen, sensteen. — 4-Oar boxyphenyl-trimethylarsoniumbromid, (OOOH.Q.H.)(OH.).AaBr, wird durch Anfibest des freien Beisins in währiger Bromwassertoffskure erhalten und kristallisiert am Alkohol in kleinen Badeln, die sich gegen 270° serseinen, ohne zu schmelsen. Das Mitrat, (OOOH.Q.H.)(OH.).AaRO, aus dem freien Betsix und Balpetsuskure erhalten, bildet serte Hättehen (aus Alkohol) vom fim. 280°. Ein (ausres?) Bulfat kristallisiert aus Alkohol in langen dümen Nadeln [loc. cit. S. 315 bis 316].

4-Carboxyphenyl-methyl-dilithyl-arsoniumjodid, Jodmethylat der Dilithylarsinbensossiure, (OO₂H. O₂H₂)(OH₂)(O₂H₃)₂AsJ. Man erhitet Dilitylaminbesossiure mit überschimigen Jodmethyl auf den Wassrbade unter Rüskluft, Die Verbindung bildet weiße Nadeln und schmilst bei 181° [A. 880, 311].

Oarboxymathyl-dikthyl-phenylarsoniumehlorid, salasaures Phenyldikthylarsonbetain, (OOOH, OH,)(O, H,), O, H, AsO, enisiaht durch Vereinigung von Phenyldikthylamin mit Monochlorenigekore bei Wasserbadiampersiar. Weiße Kadeln, die bei 185° sohmelson. Das entsprechende Ohloroplatinat,

[(OOOH.GH_)(QH_),QH_A.]_PtOL_

bildet schloe, rote, gitnemde Kristelle vom Sm. 161° [A. 800, 297]. — Der Authylester des Carboxymethyl-dikthyl-phenyl-arsonium shloride entstekt durch Erkiten von Phenyldikthylarein mit Monochloremignium ester im Rohr auf 100°. Des Chloroplatinat demelben kristellisiert am Alkohol in kieten Nadeln vom Sm. 125°, des Pikrat schmilst bei 90° [abanda, S. 996].

Oarboxymethyl-triphenyl-arsoniumehlorid, salssaries Triphenylarsonbetain, (CO₂H. CH₂)(C₂H₂)₂AsCl, bildet sich fint quantitativ, wenn men molekulare Mangen Triphenylarsin und Monochloressigniume auf dem Wasserbede schiket. Weiße Rudein vom fim. 145°. Des Ohloroplatinat schmikt bei 194°. — Carboxymethyl-triphenyl-arsoniumhydroxyd, (CO₂H. CH₂)(C₂H₂)₂As. OH, aus dem Chlorid mit alkaholisakem Kali, kleine, weiße Nadelu, die bei 185° sohmalisan bud sich in Alkohol sowie in Wasser sehr laicht mit nautraler Resktion Resu. Geht durch Erhitsen auf 100° unter Verlust von 1 Mol. H₂O in das ringförmige, innere Anhydrid, das Triphenylarsen beisein,

ther [Michaelis, A. 381, 174-175].

Osrberymethyl-tri-p-tolyl-arsonium chlorid, salasaures p-Tritolylarsenbetsin, (OO,H.OH,)(OH, O,H,),AsOl. Die Verdnigung von Monochlorenigelien mit dem Tri-p-tolylarsin erfolgt viel selverer als mit dem Triphenylardn. Welfe Kristellmasse vom fim. 146°. Die wilfrige Lösung gibt mit Piatinchlorid chies gelben Mederschlag des Ohloroplatinats, das bei 206° sekudist [Michaelis, A. 121, 208].

Arsoniumverbindungen mit Ketogruppen, Arsenketobetsine.

Ashnlich wie mit Helogenelkylen vereinigen sich tertikre Arsine mit e-hologenenbetituierten Ketonen (Chloraceton, Chlor(brom)- acetophenon); debei entetehen Arsoniumsalze, die eine Katogruppe im Molekil aufweisen:

$$(O_0H_0)_0A_0 + OH_0 \cdot OO \cdot OH_0OI \rightarrow (O_0H_0)_0A_0 < OH_0 \cdot OO \cdot OH_0$$

Diese Ketonylkürper schließen sich in ihrem Verhalten weniger den Arsoniumverbindungen mit Kohlenwassentoffresten als vielmehr den enrhoxylierten Arsoniumverbindungen insofern an, als auch ihr Halogen schon durch Alkali, je selbst durch Soda herausgenommen wird. Die so erheltenen halogenfreien Verhindungen sind zum Unterschied von den Arsoniumhydroxyden in Wasser wenig löslich, von neutraler Reaktion und gutem Kristallisationsvermögen; Michaelis [B. 33, 1556—1568] nimmt daher an, daß sie nicht die Konstitution von Ketonylarsoniumhydroxyden, z. B.

sondern vielmehr eine betainartige Konstitution besitsen:

$$(0,H_s)_s A_s < OH_s > O < OH_s$$

Er bezeichnet die einschlägigen Verbindungen dementsprechend als Argenkeitobetaine. Ashnich den Betainen aus der Reihe der earboxylierten Argeniumverbindungen lösen sich die Ketobetaine in Bäuren zu den normal konstituierten Ketonylamentumsalzen auf, z. B.

$$(C_{0}H_{1})_{0}A_{0}< \frac{CH_{1}}{CH_{2}}>0 < \frac{CH_{2}}{CH_{2}} + HCL = (C_{0}H_{1})_{0}A_{0}< \frac{CH_{2}}{CH_{2}} + H_{1}O.$$

Die Doppeleelsbildung mit Platinchlorid entspricht dem Verhalten der Arsoniumselse mit Kohlenwasserstoffresten.

Acctonyl-triphonyl-arsonium chlorid, salasaures Triphonyl-methyl-arsonketobetain, (CH₄, OO, CH₂)(C₁H₂), AcCl. Triphonylands (8 g) wird mit Moscobloraceton (4 g) makeure Stunden unter Rackfuß and 190° schitts. Die makefach unkristellisierte Verbindung kildet anscheinend quadratische Kristelle vom Han, 179°. Gibt mit Platineklorid einen rothraumen Madeunklag des Chloreplatinates, [(CH₂, OO, CH₂)(C₁H₂), Ac₁PtCl₂, das in schniturehaltigem Allohol Relich int [Michaelis, A. MI, 176].

Triphonylmethyl-arcenhetobetain,

wird auf Enstin von Natronlange oder währiger fiels en der währigen Löung des vorbeschriebenen stämmeren fielent gefällt und durch Umbristellinieren ess hallen. Wesser leicht rein schalten. Perimattergilanende, rhombische Tafeleisen. Die fiebeinen schmilst bei 1247, wedlert in der Hijne 4 Mol Wasser und wird wieder fint unter Hildung des Anhydrida:

Dieses Ankydrid schmilts dam bei 194°. In 1884 sich aus wasserfreien Honsel unverhaltet umkristellisieren, geht aber durch wasserhaltige Lösungsmittel wieder in das Beisin vom Sm. 198° über. — Acestonyl-triphenylarsonium bromid, (O₂H₂)OH₂. OO. (H₂AsBr., am dem freien Ketobetsin und Bromwanseitoffellure erheiten, bildet kielne, farblose Kristelloben, die bei 165° schmelsen. Das jo d wassersteffen ure Bals, (O₂H₂)OH₂. OO. OH₂. AsJ, analog dargestellt, schmilat bei 161° [M₂. A. 381, 177—178].

Phenacyl-triphenyl-arsoniumbromid, bromwasserstoffsaures Tetraphenylarsenketobetain, (U,H,.CO.OH,)(U,H,),AsBr, emistaint durch Versisigung von Triphenylaria mit Bromsestophenon. Seidegiffassende Nitdelehen ang helfem Wasser, die bei 178° sohmalsen [M., A. 281, 178].

Teiraphenylarsenkeiobeisin,

wird aus der Lösung des verbeschriehenen Bromide durch Haizonlange oder Soda abgeschieden; Durch Umkristallieieren aus währigen Alkohol erhält man feine, weiße Nitdelehen, die bei 176° sehmelsen.

Phenacyl-triphenyl-arconiumehlorid,

Darstellung aus Triphenylamin und Chloracetophenon wie die unisprechende Acetonylverbindung. In Wasser und Alkohol sehr leinkt löulich, Sm. 1884. Das Chloroplatin på sehmikst bei 1914. — Das Jodid, (C₂H₂)₂(C₂H₃. OO. CH₃)AaJ, wird am besten durch Zuseis von Jodkalinminsung au einer helfen, währigen Lösung des Bromide schalten. In schmikst bei 1874. — Das Hitrat,

$$_{-}$$
ONE $_{-}$ A($_{-}$ H), ($_{-}$ H, $_{-}$ D), ($_{-}$ H, $_{-}$ D)

emistekt durch Somin der entspreshenden Mange Hilbernijent zur heißen Lösung des Chloride oder Bromide und kristellisiert son dem Filtent vom Halogeneilber im feinen, farblosen Ridelshen, die bei 184° ashmelsen [Michaelis, A. 881, 179].

Homologe Verbindungen.

Acetonyl-tri-p-tolyl-arsoniumehlorid, ealssaures Tritolylmethyl-arsonketobetain, (OH, OO, CH)(OH, O, H,) AsQL

Man erklint molekulare Mengan von Chloraceton und Tri-p-tolylamin im Rohr 2—8 Stunden auf 65°. Die Verbiedung sehmilet unter Brünnung bei 170°. Das Chloroplatinat, [(C,H_c)_c(CH_c, OO, OH_c)As]_PiCl_c, bildet in Wasser und Allmhol sehwer Reliche, galbe Blätisten vom Sm. 210°. — Tri-p-tolyl-methyl-arsenketobetain

wird aus dem Chlorid durch Alkali abgushieden. Glünunde Madela aus währigen Alkohol, die bei 112° schmehen. — Asetonyl-tri-p-tolyl-arsonium hromid, (CH₂, CO.CH₂(CH₂, C₂H₃), AsBr., füllt aus der alkoholischen Löung des Chlorides auf Ensetz währiger Brombaltumlöung aus. Madeln, leicht löslich in Alkohol, waniger löslich in Wasser, nicht löslich in Brombaltum-haltigen Wasser; Stn. 159°. — Das entsprechende Jodid schmilts bei 144° [M., A. 221, 208—211].

Phonneyltri-p-telyl-arsoniumshlorid, salasaures Tritolylphonyl-arsonketobetain, (C.H., OO, CH.) (CH., C.H.) AsOL Darstallung durch Erhinen molekularur Mengen von Okloresejophenen und Tri-p-tolylaruin auf 88° und Umkristallisieren des Robprodukts aus Asther-Alkohol. Weiße Endeln vom Sm. 150°. Das Ohloroplatinnt bildet kleine, gelblichrein Midelehen, die bei 205° schmehen. — Tri-p-tolyl-phenylarsenketobetain,

gikamada, su Bieshela versinigis Hadela son Allmhol unter Santa siniger Tropfen Wasser; Sm. 160°. --- Phonocyl-sri-p-tolyl-arconiumbromid,

(U,H,),(U,H, .00 . OH,)AsBr, .

wird dus der Lösung des Chloride darch Brombalium abguschieden und schuellst bei 188°, das emisprenhend dargestellte jod wasserstoffsaure Sals bei 148° [M., A. 201, 210—211].

664

Sachregister.

Amino-jod-phenylarabalure 69. --- melayiphenyl-arabalure 78. --- melayiphenyl-arabalure 78. 98. 94. Acetamino-earboxy-phenylandnelture 192.

disarboxy-phenylandnelture 192.

disarboxy-phenylandnelture 99.

methyl-earboxy-phenylandnelture 192.

methylphenyl-andnelture 98, 99.

mitro-methylphenyl-andnelture 96.

phenylandnelture 96.

phenylandnelture 96. mathylphenyl-irithicamhetaire 185. nitro-phenyl-dijodanin 52. oxy-arenobensol 168. ony-methylphenyl-ambakare 195. ory phenylezeln 47. ory phonyl-aminoryd 59. phenylaminature 96. phenylaminatuquisalid 185. phenyl-dishloramin-musishlorhydrat 81. ery-phonyl-amineture 128, 126, oxyqueskullber-phonylamineture 189. methylphenyl-trainsture 133. entired entire 199. phenolarsinelars 193 ff. Acelementalist == Armentin. Acelementalistre 90. phenyl-arrin 46. phonyl-arsinessimilare 177. phonyl-arsinoxyd 56. Assionyi-kiphenyi-amentumuska 220, 200. — iriiolyi-amentumuska 220. phenyl-autholise 75, 78, 81, 82. — wuntyi-amunimmaka 220.
Assany-mathyiphanyi-aminsiara 118.
— phanyimmakara 118.
Assyluting 98.
Ashiny-phanyiardnoxyd 89.
— phanyiminsiara 118.
— phanyidishlaranin 58.
Ashiny-man 10. phonyl-ambaulid 61, 66 phonyl-ardintetrajedid-jodhydrat 64. phonyl-dibrumanda-brombydrat 51. — phenyl-dichlorarein-chlorhydrai 51. — phenyl-dipdamis-jodhydrai 51. Anisol-, Anisyl-vgl, Methoxy-phenyl-, Anisol-anisoliure 192. Asthylerska 10. Armestin 97. - exchedented 16. والمسلمة المسلم – sreinslare 18. – sreinslåd 19. Armadistare 75, 78, 81, 88, 86, 87. Ames Libyl 17. - dibromenta 11. - belgine 226 £, dichlorauda 11 - dilibyl 26. — dipolaria 11.
— dipolaria 11.
— diphayi-tolyi-aronium jedid 220.
Ashyles-hanakhyl-diamenlumbromid 27.
— hanakhyl-pharpharasummbromid 28.
— irlityl-aranasummbromid 28.
Ashyl-phayl-bromaniumbromid 28.
Ashyl-phayl-bromaniumbromid 28.
Ashyl-phayl-bromaniumbromid 28. Arendaring 74, 77, 78, 88, 89, 91, 98, 94, 110, 112, 177 ff. Areno-losephelaine 928 ff. – methyl 16, 17. Arreno-acetanthranilelure 182. Asthyl-phonyl-chloruscha 165.

— phonyl-chloruscha 164.

— phonyldi - (dimethylphonyl -) amonimajodid 200. eadlin 144. anisol 151. bernol 157. - biphanyl 180. - caralirin 94. phenyidi tolyl amonium jedid 221. phonyidi - (trimetky iphonyi-) araonium-jodid 204. - kresel 181. mphialin 190, considerate 146. phenyl-talyl-bernyl-exoustomjedid 20 tellensyl-exoustomjedid 200. phenetal 151. phaneto: 181.
phanol 149, 186.
phanoxyenigature 181.
phanylghyda 146.
phanylghyda 148.
tolyighyda 148.
vertindungen 186 ff. - irihomyi-eronizarjodid 87. - icileopropyl exactingiodid \$7. iri-(hopropylphanyl)-araushmejodid 225, iriphanylaraushmenlar 218. — inipropyl-ameniumjedid 87. — iriiniyi-ameniumjedid 221. Allyliana Amino-arylandulurun 108 ff. — — umymmetrische 141, 169. Americibensofilare 194. Allylicitalyl-accomiumsalse 281. Amino-armailalare 197. Aminaturen, Hashweis 18. Arylamindisulfide 183 f. Amphyl 86. Amino-armeninture 197.

— kron-phenylandrallure 50.

— carbury-phenylandrallure 198.

— chlor-phenylandrallure 58.

— dimethylphenylandrallure 78, 94.

— dimethylphenylandrallure 78, 94.

— dimethylphenylandrallure 188.

Astrodo-phenylandrallure 198.

· [

Ourboxyphenyl-tellithyl-amoniumehlorid Anobemed-arringing 79. - diarebulane 72. — trimethyl-amontemaske 227, 228. Carbony-triphenylamin-dishlorid 202. — triphenylaminonyd 208. Anotherholds and Anthropyl-andustures Asomethiavarbindungen 108 ff. Asomybeasol-discriminae 78. — tripherylarginesifid \$14. Objected 86. Chlor-acciamino-phenylandmare 99.
— amino-phenylandmine 77. Bennerste-chlorite 58. — dimethyiphanyi-araballare 70, — methyi-triphanyi-araballare 70, — methyi-triphanyiaraonium-jodidahlarid - igo Elaro 60. - Jodůr 58. - azyd 60. Mare 118, 119, 190, 191, — phenylaminature 69. Cumyl- vgl. Impropylphenyl-Cynamethyl-amino-phenylaminature 108. Bensteidanden amineture 138. Benselamineture and Directhylamita 108. — and Hapkitel 107. - sac-Naphtylamin 106. - sac-Phenol 107. - acc-Tobyleadlamh 106. Diagramino-disarboxy-arrenobustol 182. Bennol-diarrimeture 60. dimethyl-phonylarsizature 179. diphonyl-arsinmonosulad 169. — sulfasyl-amino-phasylarsiasiare 100. Bensoyl-aminophanylarsiasiare 101. — diphenyl-aminature 178. Dikthoxy-amanobassol 151. Beneylards 45. - dimina 184. Dilihylamino-phenylaminoxyd \$6. — phenylaminosifid 62. — phenyldishloranda-Ohlorhydrai 51. olare (fl. Benzyl-dichloranda 40. — phenyiqueno Diathylamia 18. Biphanyl-arelatayd 55. — areintetrachlorid 64. beasonime 194 chloramin 10. Jodnathylai 228. Bis-dijodmethyl-archeture \$4. logiq 50° Bron-Linyl-tritibylanosiummine \$4. axyd-be modeljare 206. phenylaminalure 10. stere 25. selfd-bennoteiure 214. tricklocki 22. Belylphenyl stednesyd 55. trabalare (6. - ambaralad 60. Dikthyl-diphenyl-amoniumente 217. Dikthyl-phonyl-tolylarmatinmjodid 920. Dialtylamino-aryl-arylaniana 109. Diamino-arasnobanal 144. - dichlements 10. Bulyryl-amino-phonylarefacture 99. arrenokrenol 180. Ourbamino-enrhoty-phenylaminature 198. — melitylybraylandadure 108. dimethylphenyl-artineture 179. diny aramebassel 189, 189, 184, 187, 180, 181. phonylarshadare 101. Our bolithoxy sindao-oxyphonyl stalasticate digay-dijedarsonobensol 150. — dicay-dimethyl-aranobased 160. — diphanyl-aranosassisid 169. Oarbolihoxy-amino-phonylaminature 51, diphenylaminature 74, 178. omnilid-diaminature 189. Carboxy-diphenyl-tolylamindishlorid 202. Carboxytierte Arylaminelaren 118 ff. Carboxymethyl-diithyl-phenyl-america-chlorid 201. oxy-amenobamical 168 oxy-phonylarshulare 197. phenyleminature 197, 199. Diameyl-aminenyd 168. telphenylandsonyd 200. - iziphetyl-americzyt 256.
- iziphetyl-americzyt 256.
- iziphetyl-americzyt 256.
- iziply-americzyt 256.
- pharylaministry 119, 180.
- pharylaministry 254.
- dittylamin 194.
- dittylamin 194. ohlozzania 166. Dibenstratago Giaro 166. Dibenstratagodur 166. atare 180. Dibensyl-acabatture 178.
— thickershalture 188. — dikihylandamyd 208. — dikihylandamyhalogudde 201. — dikihylandamild. 214. Dibrom-amino-phenylaminalare 90. — oxy-phenylaminalare 114 propyl-kdiolyl-america breadd 219. Dibutyl-americanol 180. Disampher-aminstare 181. - diehloranda is. dioderste 58.

methyl-dikthyl-coordinajedid 188.

Dieteboxy-dimethyl-isiphenylanthoxy4200.

Diesrbury-diphenylaminalure 180. — phenylaminalure 181. Dimethyl-diallyl-arsonium odid 86. dicatyl-amorium odia 27. — istramethyl-triphenylaminenyd 200. — triphenyl-arandichlorid 200. discomyl-amonium jodia 87. - hukodyl 27. - triphenyl-arabanyd 209. disobutyl-armeniumjedid 26. Diehler-amino-phenylaminakure 89. — dimethyl-phenylaminakure 70. disopropyl-amoutumfodid 86. dipheryl-aminoryd 168. — aminakora 178. diary-anino-arametersol 168.
 ary-phenylamineture 114.
 ary-phenylamineture 114. andstrichlorid 171. - areoniumenise 217. Discenylaren 18. — ehlorid 90. chloranta 186. dipropylerson imajedid 86. - chlorid-dibromid 22. logarata 80. phenesis-diaminature 130, phenyl-amindisulad 134. -∙oxyd **29**. · **14270 25**. - ardnenychlerid 64. - ardnenyd 58. - ardnefere 68. - ardneldd 60. - milid 98. Dijod-szelno-phenylazzinellare 90. - areanobermol 148. methyl-archetore 14. — oxy-phenylaminetors 114. Dimethoxy-aromobanel 181. - ezeletetrechlerid 64. - chlorbansyl-areoniumahlorid 219. diphenylandnesyd 168 dichlorardn 49. — diphenyl-chlorazzin 166. Dimetryl-lithylarain 28. dijodazala 49. - azybezeyi-ezsonlum-ekloroplatinet allylarms 26. - allylamin-dibrossid 29. propyl-arain-Jodhydras 28. ison myl-anson frui odid 87. Directlylandso-bensyliden emanifoliere — pyro-amino-phanylarshulure 98. 104 - bromphenyl-archonyd #8. - — archologe 109. - tziphanylarum 190. - — aprimuliki 69. - — dishlaranin-Chlorhydrai 51. - azemobernol 148, dimethyl-amenobassol 143. - - dishlerents-Uniorsystem a - dimethylphonyl-srakonyd 88. - - srakonide 81. - - srakonide 82. diphenyl-smiahydroxyd 167. — ardinacrossilid 169. - arelmature 176. — — eklorarda-Chlorhydrai 59. — dioxy-azamobanzol 150. — bromazsin 168. — chlorazsin 168. — methoxyphenyl-ardnoxyd 50. — ardnellura 197. — ardnelld 62. complicitions and use 90, ony-phenylandnellure 115, total and hyllandnellure 144. - -- diehlorumbs-Chlochydrus 52. Dioxy amino amenobeneol amino amig-- methyl-altro-phenylerslankere 110. alire 138. methylphanyl aminoxyd 58. — aminelare 109, 110. arrenchement 149, azamobemol-diamino-essigniare 158. beneylides-azamilistare 104. -- — eminediid (il dimethyl-aremo beand 181.

 dimethyl-phenylamineture 180.

 diphenylamineture 180.

Diphenyl-thyl-arem 185.

 senindishlorid 186. – — dieklorarain-Oklorkydrai 🙉 - naphiyi-amkaoxyd 50. ercheline 110. - - azsinsulid 62. - - dichlorazzin-Ohlerhydrai 52. — czy-phenylarsiuskura 193. — phenyl-aminonyd 58. areanobennal 180. Diphenyl-amin 164. — — uminatura 109. — — aminatilid 62. aminahlarobramid 170, amin'nydroxyd-diourbonellure 168. Dimethyl-aromobennol 139. animige Blare 167. — **sast**i 17. – sreinozychlorid 170, – sreinozyd 167. — azakonyazki 20, — szalnásocki 20. - arabasinra 179. — szelnsulfid 168. — azelnteibremid 170. — azelnteibremid 170. — serioczyd 91. — ereinelure 22. — becomersin 19, 20, — shlemata 19. bennazzinsture 208. — Ethylesiar-chlorid 202. – dikityi-ararahayarka 28. - -- ameulumirijodid 26. - bromarsh 168.

i

Diphenyl-chlorarein 165.1
Diphenyl-nechinosalin-teninslure 169.
— jodanin 185.
— diearbonslure 166.
— methylamin 185.
— methylamin 185.
— methylamin 188.
— tolylamin 188.
— hydroxyd 203.
Dipropyl-arin 188.
— artisalure 25.
— dimonnyl-aranismjodid 27.
Disambana 28.
— telaminalure 78.
— telaminalure 78.
— telaminalure 78.
Disambanalure 78.
Disambanalure 78.

Biatellung der Amenverbindungen 1 ff. Bassol 14.

Formyl-amino-phenylatninskure 98.

۵

Glysla-amino-oxy-ammobensol 168. Grandformen der Ameryerbindungen 8.

W.

Hectargyre 101.
Hectargyre 100.
Hensikyi-diamonium-verbiedsegue 50, 81.
Hensikyi-diamonium-verbiedsegue 50, 81.
Hensikyi-diamonium-diamo

- televiko-triphenylarda 192.

t.

indolardaskurur 181.
Isozunyi-ereindisellid 18.
— austuskuru 18.
— inkudyionyd 68.
— inkudyionyd 68.
Isopropyi-pharyiarabakuru 68.
— phanyi-disklorarain 50.
— inkudyi-amoniumjodid 681.
— intiolyi-amoniumjodid 681.

Kakodyl 88.

— bromid 18.

— chlorid 18.

— chlorid 18.

— dwllid 85.

— floorid 80.

— iakol 94.

— jodid 80.

— saldre 28.

— saldd 29.

— whistlerid 92.

— whistlere 94.

Klannin 94.

Kresolaminstore 117, 118.

Jodnhanyl-areineture 70.

– dilodarda 50.

H.

Malosyl-amino-phenylaminekure 100.
Kerewistia Aminekure 180.
Mesityl- vgl. Trimekhylphenyl.
Meteranilskure 78.
Methan-amino-my-bensol 182.
Methany-dimethylamino-phenylaminere 187.
— phenyl-aminoryd 50.
— aminekure 118.
Methany-phenyl-dehloramin 59.
— thyl-diphenylaminomania 217.
— phenyl-aphyl-amoniumonia 217.
— phenyl-tolyl-amoniumonia 217.
— phenyl-allyl-phenyl-benyl-amoniumjedid 228.
Methyl-allyl-phenyl-benyl-amoniumjedid 228.
Methyl-amino-my-phenylaminekure 184.
— phenylamino-my-phenylaminekure 184.
— dishlorid 10.
— displicid 10.

- cryd 11.
- sinre 12.
- snied 12.
- templodid 12.
- templomy pharylandarine 102.
- thiorindol-animiarine 121.
- difficultation 22.
- thenyl-animiarindid 916.

- phenyl-accordungodid 916.
- tolyl-accordungodid 990.
- diphenyl-tolyl-accordungodid 990.
- hammethylidamino-tribolyl-accordungodid 919.
- indol-accinature 181.
Makyin hammethylidamino-tribolyl-accordungodid 919.
- katol-accinature 181.

Mathylphanyl-aninoxylerenid 64. — arvinoxychlorid 68, 64. — aminoxyd, 55.

- aminakan 67. - anhyddd 67.

ambieljure-aso-Dissethylamlin 106.

Methylphanyl-archeture-sao-Phanol 107. — arabacandeeliid 184. - areineolfd 60. - arabitetracklorid 62, 64, - bromersta 164 - dishloramia 49, — di-(dimethyiphenyl-)sreonium jodid 928. — ditalyi-aronium jodid 990. di-(brimethylphonyl-)erroutiumsales 294. Methyl propyl phenyl-bensyl armedunejodid tribibyl-erominmiodid 87. -- anisy-etemingjoid 27, - isi-(1flyiphmyl-)arnosingjoid 225, - iribensyl-arnosimenine 202, - iri-(biphmyl-)arnosimejodid 225, - isi-(biphmyl-)arnosimejodid 225, - isi-(dimethylphenyl-)arnosimesine 224, tel-(leopropylphenyl-)aramiumjedid - telaitro-telphanyl-aramiumniteat 219. – triphenyi-eronalumentes 918. tri-(phenylbennol-)amoniumjedid 225. teitalyl-amortumenho 221. – tri-(trimethylphenyl-)eremiumethe Mayaraha Reaktion 18, 15, 23, 29, 68 Monomethyl-amino-phonylaminellare 108.

¥.

Naphtindol-aminefore 121. Naphtol-embane 118. Naphiylamin archesture 94. Maphiyl-archonyd 56. ezelaukera 68. dishlorarah 50. Nationally dropality 141. Neomivania 150. Mitro autho mathyl-phenylaretheliure 94.

— phenylaretheliure 77, 81, 90.

— armulature 90. - benzaminekure 191. - carbolihory-amino-phonylarainelore 81, earbary-pharylandare 191. - chlor-methyl-phanylambalture 71. - chlor-phanylambalture 71. — diazo-phenylaminature 92. — dimethyl-phenylaminature 72. — kresolaminature 117. methyl-phenylaminelare 71.
 methyl-phenylaminelald 81.
 methyl-phenyl-dibromamin 81.
 memlaminelare 100. — oxy-phanylarshalars 114. — phanylarshalars sindlid 186. Riirophanyl-arshalashid 186. - arelatige Stare 56. - arelatione 70, 72. – azzimanguisulād 185. – azzimistanāhlorid 64. - dibromanta 30. -- dichlorarata 40.

. . 3

Mitroso-phenylaminakare 72. Nomenklakur der Arsenverbindungen 1 ff.

O.

Omiden 98.
Omidendine-phenylaminature 100.
Omidendinetare 100.
Omy-tihyl-triphmyl-arconiumchlorid 298.
— sayl-archaturen 110 ff.
— benyildan-arasıllature 104.
— earboxy-phenylaminature 128.
— diano-phenylaminature 128.
— dialorqueckuliber-phenylaminature 128.
— dinitro-phenylaminature 112.
— dioxyqueckuliber-phenylaminature 129.
— methyl-nitrophenylaminature 117, 118.
— methyl-triphenyl-aminature 117, 118.
— methyl-triphenyl-aminature 118,
— mikrophenyl-aminature 118.
— mikrophenyl-aminature 111.
— oxyqueckuliber-methyl-phenylamin-uture 129.
Oxyphenyl-aminature 111.
— oxyqueckuliber-methyl-phenylamin-uture 129.
Oxyphenyl-aminature 179.
— archoxyd 50,

Penjamethyl-arda 88. Phonocyl-triphenyl-armnimumlus 980. tritolyl-amoniumualse 200, 201. Phenanthro-phenash-arshekure 190. Phenasin diaminalure 190: Phenotyl- vgl. Asthenyphenyl-, Phenot-vgl. Czyphenyl-, — azziaskiras 110 f. Phenoxy-entgareineture 116.
Phenoxyl-diphenylarda 167.
— diphenylardahalogenide 170, 171.
Phenyl-tihyl-propyl-allyl-amozinmbromid. - Athyl propylands 185. - arch 45. arthightre-line 14. arehdniki 54 arthoxybromid 65. archoxy-chlorid 68. entroxyd H — diphenyl-hemosebonatars \$11. - diphenyl-leksan-bonelure 210. eminium 66. - ambydrid 67. extineequisulfid 138. extinuited 60. extintetrachlorid 68. Phonylbancol- vgl. Biphonyl-Phonyl-carbarnino-phonylarshullure 102. dilityl-arombetala 286. arah 185. - azalodihalogunida 195.

dibermentadure 209. — dikibylaster-chlorid 202.

· · ·	·
Phonyl-dibromarsin 48.	Balvamanham 87, 115, 184, 188.
- dichloranda 48.	Boamin = Atoryl 88.
— di-(dimethylphenyl)-amin 188.	
— — armadichlorid 198.	Spiarsy) - Areme-phonylghyda-nairium
areinhydroxyd 204.	147.
aminoxychlorid 198.	Bullomethyl-amino-amino-dloxy-assume-
andnistrajedid 198.	beingol 187.
dijoderska 48.	Synthesen, allphatischer Americanbindum-
dinethyl-arch, 185.	gen 5-0.
— — anfadibromid 198.	— erometheber Ameryarbindungen 40
— — aminteirabromid 198.	bls 44.
- di-(methylphenyl)-amineniid 212.	
- ditolyl-amin 188.	. T .
andadishlorid 197.	Maria
	Telra-sociamino-intraphenyl-diarrin 184.
ardsoxybrouid 197.	— Likyi-eroniumenka 23, 24.
— sminocychlorid 197.	— — distrino-arrenchensol 149.
— — araiseryd 20L	— — dismin, 90.
disarbonalure 109.	allyl-grapsintajodid \$5.
tetram-rhometure 210.	amino-armaobassol 162.
- di-(trimethylphenyl-)arriz 189.	dioxy-ammohampl 180.
sested broadd 199.	teiraphenyl-diarah 188.
graindichlorid 198-	bensyl-grandensalts 223.
artindijodid 199.	- bross-szamonhanol 180.
ersinkydroxyd 904	diamino-diphesylaminature 179.
	— bulyl-arandamaslas \$5.
aminoxybromid 199.	- carboxy-dimethyl-triphenyl-aretnoxyd
arrinoxychlorid 199.	
ardsoxyd 904.	910.
— — — eminoxyjedid 199.	- carbony-triphanyl-archamyd 210.
graingulfid \$18.	— chlor-examophenol 150.
- dizylyl-aminoxyd-dieurbensiare 200.	- leopcopyl-amoniumenhe 85.
Phenylan-diamin-aminetare 127, 120.	jod-sznenophenol 150-
- diaminstare 69.	— kakodylalare M.
- harmstof-arelanture 198.	Takemethyl-arsenobamol 139.
Phenylghydis arein 48.	— errordennelles 81, 28, 28.
- artisticulid 184.	- diamino-ammobassol 148.
	aremonaphislin 149.
— <u>prinder</u> 108.	— — dibrom-emeschencel 140.
— dishlorarda-Ohlonydra 12.	— — dimethyl-musuchessel 149.
Phonyl-glykol-arameture 116.	— dioxy amenobassol 180.
— kakodyi 188	to the season of 180
- methyl-allyl-arsin 18#	— jodarenobensol 189.
- methylphonyl-andsoxyshlorid 171.	Tetracite tetraphenyl amintrical d 189.
areteczyd 168.	- tetraphenyl-diareta 188.
andreiture 178.	Tetraphonyl-amindisulfd 182.
endneulfid 160.	arrinksjobetitik 200.
shlerenin 100.	— diamin 188.
- thioglyin) excitations 117.	Telespropyl-eroniumsalm 85.
- thiogiykolakure-umiamyd 50.	Tulomebanine phonylersimipre 102.
- toly-bencambalano 900.	1744 ales besiteisteten 178.
Likylenter-chlorid 102.	The last last last last last last last last
	- mifinal mounter der Mitze-cay-piesayi-
— letikio andresime 184	a minutera 116.
Phtalyl-amino-phenylaminature 101.	Tolyl- vgl. such Mathylphonyl
Propylersia 10.	— distinyi-anda 188
	- diphenyl-ambantyd-explorations 200.
1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 -	_ gyda dalantare 108.
Pandosunyl- vgl. Trinelly laboryl-	- phonyl-athylarda 188.
	— Ethylemindishlerid 198.
B ,	Tringelamino triphanylamin 198
Rednicionsmethodes, 140 ff.	- triphenylamiaczyd 207.
Maria Contractor Contr	tribiyi arda 191. Tribihary biybasylarda 196.
L	
	A-Miral Custo Commentary No.
Salieyi-aminearira 1984 Salvaruin 59, 99, 114, 180, 188,	Tritthyl-amendembetain Mi. — grain M.

```
Trimsthyl-tolyl-ameniumjedid 220.
Trimsphyl-amin 189.
— amindibromid 200.
     Trigthyl-arsindibalogenide '98, 99.
       - aminoxyd 80.
       – emberiiki 20.
    Tri-(Ethylphenyl-)amin 189.
— — amin-dibalogunida 199.
                                                                           - arvinhydroxyd 905.
                                                                              araisoxylaumid 900.
         — aniakydronyd 205.
— aniasulád 213.
                                                                           - sadzoxyd 905.
   — aransulid 218.
Trikthyl-phanyl-aranimosalus 216.
— tolyl-aranismiodid 220.
Triamino-trimethylphanyl-aranasiid 214.
— triphanylarata 190, 191.
— triphanyl-arainonyd 207.
— teliolyl-arain 191.
Triaminyl-arain 198.
Tribanyl-arain 198.
                                                                          – eradnealiid 910.

    amintetrakromid 200.

                                                                           ereinistrachlorid 200.
                                                                        Trinitrophenyl - di-(dimethylphenyl) - nmla-
oxyd 206.
                                                                        czyc 1905.

— di-(trinstitylphenyl)-arabazyd 206.
Trinitro-tri-(kinylphenyl-)arabazyd 200.

— tri-(nopropylphenyl-)arabazyd 206.

— triphenylarain 190.

— dibromid 200.
    Tribensaminine Sture 194,
Tribensaminature 210.
                                                                            — aryd 205, 206.
tzitelyiazda 190.
— dishlorid 201.
    Tribensoyl-amino-triphenylamin 199.
       - iziphanylazsinonyd 207.
    Tribensyl-amino-tribolyl-amin 198,
     – sesia 188.
                                                                                oxyd 206.
      - ambadijodid 198.
                                                                       Tripheneryl-amin 192.
      - azninczyd 904,
                                                                       Triphenyl-amenbetain 998.
     – erainaryhelogunide 198.
– erainariid 213.
                                                                            eromobolin 986.
                                                                            arab 186.
   Tri-(hiphenyl-)amin 180,
— arwindibromid 200,
                                                                            azdadikalogunide 198, 197.
                                                                            andahydronyd 200
          – szabadlohlozda 900.
                                                                            aminoxychlorid 196.
          – <del>szaks</del>onyd 908.
                                                                            ambaryd 100.
     – zwinozybalogunide 200.
– zwinozilid 214.
                                                                                 disarbonsture 209.
                                                                               - teleulfostare 907.
   Tri-(butyiphenyi-)amin 189.
                                                                           eminenisti 919.
                                                                           andstate odid 197.
                                                                      Tri-(phenylbamoi-)azziasulād 214.
Triphenyl-methyl-aramketobetalu 200.
           - aminoxychlozid 200.
          - arabonyd 205.
  Triesmpher-emiskydrosyd 211.
 Tripropylanda 98.
                                                                           andparyd 80.
                                                                     minonya zu.
Triinlyl-ammabatain 208.

— anda 188.

— ardadibalogusida 197, 198.

— ardinlydraxyd 204.

— ardinoxyl 204.

— ardinoxyl 204.

— ardinoxyllalogusida 197, 198.

— ardinoxyllalogusida 198,

— banavi-ammabasaid 208.
      — armshydrunyd 204.
    - — arabanyd 204.
- — arabanilâd 218.
                                                                          bensyl-amountamehicsid 22
                                                                          methyl-americobetata 230.
 Triiscamyl-phenyl-gramium jodid 217.
Tri-facepropylphenyl-jarah 189.
— szainathalogunde 199.
— azalanyd 205.
                                                                         phenyl-americabetain 221.
                                                                      Tri-(mimshylphonyl) erein 189.
— arrindibromid 189,
                                                                          — andahydrusyd 904.
         – szebeniád 918.
                                                                             – aretannyd 908.
 Trimethory-triphenyl-anda 198,
Trimethyl-tihyl-ameniumjodid 86,
                                                                             – ardnozyhalogenida 199.
     allyl-aramiumjodid $6.
sumoniam-phonol-arabature 195.
sumoniam-phonol-arabature 195.
                                                                     Vinyl-hillihyl-arnoninnshlorid 34.
      seeda 97.
                                                                             - aradalmahydroxyd 84.
   - aminathalogusida 29,
- aminayd 29,
- aminatid 20,
— aniemiās 19.

— pienijāminstars 68.

Tri-(methylphenyl-)aminstalis 218.

Trimethylphenyl-saminstalis 218.

— dishlorarda 48.
                                                                     Wamerfahler 156.
                                                                   Lylyl- val. Dimethylph
```

Grundlagen und Erfolge der Chemotherapie.

Voe

Geh. Rat Prof. Dr. P. Ehrlich.

Mit 18 Tafelebbildungen, Lax. 8°. 1911. - geb. M. 1.80.

Organische Arsenverbindungen und ihre chemotherspeutische Bedeutung.

Van

Dr. M. Nierenstein.

Lez, 8º. 1912, geh, M. 8.-

Chemie in Einzeldarstellungen.

Heranagegeben von Prof. Dr. J. Schmidt.

I. Band.

Die Ketene.

Von Prof. Dr. H. Standinger es der Tudstinden Hederiche in Enriche.

Mit 8 Figures for Text. Lex. Format. 1912. gal. M. 4.80; gal. M. 5.60.

IL Band.

. Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen.

Von Pref. Dr. A. Skita en der Tudekunden Resimusie in Kerlerale.

Mit & Figuren im Text. Lext-Format. 1919. geh. M. 8.90; geb. M. 4.-

III. Band

Spektrochemie organischer Verbindungen.

Molekularrefraktion und Dispersion.

Von Dr. Fritz Eisenlohr, rivildent en der Untrentte Größegald

Mit 18 Figures in Turk Laz. Formai. 1912. geh. M. 7.-- ; geb. M. 7.50.

Die chemische Analyse.

Sammlung von Munchterstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und nhysikalisch-chemischen Analyse.

Unior Mitwishung unbireleber Frehmäuner berausgegeben von

Dr. B. M. Margosches,

I. Bund. Die Arwestung der Hydraxias in der analytischen Chemis. Von Prof. Dr.

I. Bennitt. Lex. 8°. 1907. gah. M. 8.—; in Leine, gab. M. 8.60.

II. Band. Die Unterendungsmethelen des Zinke auter besenderer Berlieknichtigung der technisch wichtigen Zinkeren. Von Direkter H. Riesenseu.
Lex. 8°. 1907. gah. M. 4.—; in Leine, gab. M. 4.50.

III. Band. Physikalische Obsale sie Grundlage der analytischen Obsale. Von Pref. Dr. W. Herz. Mit 18 Abbildungen. Lex. 8°. 1907. gab. M. 6.40; in

rret, or, w. nurz. Min 18 Abbildungen, Lex. 8 *. 1907. geh. M. 8.40; in Leinw. geh. M. 4.—

IV/V. Bend. Elektroanslytiseis Schoolinetheist. Makiroanslyss units Bewegen von Makirolyi oder Makiroda. Von Dr.-ing. A. Flecher. Mit-41 Abbildungen und 186 Tabellen. Lex. 8 *. 1908. geh. M. 9.40; in Leinw. geb. M. 10.—

VI. Band. Die Universitung von Elecagalizathian. Von Prof. Dr. F. W. Hisrioksen. Mit 7 Abbildungen und 88 Tabellen. Lex. 8 *. 1909. geh. M. 4.40; in Leinw. geh. M. 8.—

VII. Band. Die Heitsprechtensensthaden der Mannette.

VII. Band. Die Unterensisungemetheden des Wasserstellparutyde. Von Dr. L. Birckneises. Lox. 8°. 1909. geb. M. 4.40; in Leinw. geb. M. 5.—VIII./IX. Band. Betheden zur Unterensbung von Elieb und Helbereiprochikten. Von Dr. Kart Telebert. Mit 54. Abbildungen und 97 Tebellen. Lox. 8°. 1909. geb. M. 11.40; in Leinw. geb. M. 12.—X. Band. Die Bestimmungemetheden des Wiemste und seine Troungung von den anderen Elsenetten. Von Privatier. Dr. L. Beser. Lox. 8°. 1909. geb.

M. 4.—; in Lehre, geb. M. 4.60.

XI_XII, Bend. Die Ketalyse, Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie. Von Privaidez, Dr. G. Weiter, L. Alighenalmer Tell, Lex. 8*, 1910.

geh. M. 80.—; in Leiner, geb. M. 21.—

XIII. Hand. Stand and Wege der analytischen Openie. Von Prof. Dr. W. Böttger.

Lez. St. 1911. geh. M. 1,80; in Leiner, geb. M. 240.

XIV./XV. Hand. Dis Analyse der anitsmen Erdes und der Erdellures. Omfinerden,

Xtherarden, Mrkonerde und Thorarde, Tileneiture, Bioloblure und Tantalniara. Von Prof. Dr. R. J. Mayer und Privatieg. Dr. O. Hanser. Lex. St.

1919. geh. M. 10.—; in Leiner and M. 1902. 1919. geh. M. 10,--; in Lehry. geh. M. 10.80.

Begründet von Prof. Dr. Felbr B. Abrene. Herangereben von Prof. Dr. W. Herz-

Jährlich erscheint ein Bend Lex, 8° von 18 Heften, Preis eines Bendes M., 15,-Einselne Hefte im Bonderabdruck & M. 140.

Homeshoter Band in Erocholoos.

1: Die Valundypelbase van J. Stark van abenischen Standpunkt. Von Dr. Paul Buggil. Mit 17 Abbildungen. — 2/5: Organische Armerverichtungen und firre abenstinzupertische Bedeutung. Von Dr. M. Nierensbein. — 4/6: Die Oryanische des Aumeniahn un Salpetareiture und imperiorer Siere. Von Prof. Ed. Donabh und Ing.-Chamilur: A. Indra. — 7: Der Rireit Ther die Substitutionationale 1884—1848. Von Prof. Dr. Edv. Hight. — 8/10: Die perfolium Brachmungen in der Chamie. Von Prof. Dr. Bobert Kremann. Mit 77 Abbildances.